Marilena Ferbinţeanu
Fănică Cimpoeşu

Compuşi coordinativi cu proprietăţi speciale

Editura Universităţii din Bucureşti

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

MARILENA FERBINȚEANU FĂNICĂ CIMPOEȘU

Compuşi coordinativi cu proprietăți speciale

Editura Universității din Bucureşti
2003

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

UNIVERSITATEA
III 476065

Referenţi ştiinţifici: Prof. dr. doc. **Dumitru Negoiu**
Conf. dr. **Veronica Pop**

© Editura Universităţii din Bucureşti
Şos. Panduri, 90-92, Bucureşti - 76235; Telefon/Fax: 410.23.84
E-mail: editura@unibuc.ro
Internet: www.editura.unibuc.ro

B.C.U. Bucuresti
C20032643

Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale
FERBINŢEANU, MARILENA
Compuşi coordinativi cu proprietăţi speciale/ Marilena Ferbinţeanu, Fănică Cimpoeşu - Bucureşti: Editura Universităţii din Bucureşti, 2003
Bibliografie
ISBN 973-575-674-9

I. Cimpoeşu, Fănică

54

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cuprins

1 Tablou selectiv al proprietăţilor speciale. 11

1.1 Definiţii şi generalităţi. 11
1.2 Bistabilitatea drept paradigma generală. 13
1.3 Histerezis şi cooperativitate. 14
1.4 Surse atomice ale proprietăţilor. 15
1.5 Contracţia termică negativă: un exemplu de proprietate specială mecanică avînd cauze electronice. 15
1.6 Relaţia geometrie-simetrie-proprietăţi. 21
1.7 Magneţi mono-moleculari. 25
1.8 Feroelectricitate. 26

1.9 Tranziţii de fază în sisteme donor-acceptor. Localizare vs. delocalizare. Comutarea izolator-conductor. 28
1.10 Imbricarea efectelor de localizare-delocalizare şi cuplajului magnetic. 32

2 Sisteme coordinative de valenţă mixtă. 35

2.1 Clasificarea Robin & Day a sistemelor de valenţă mixtă. . . . 35
2.2 Modele ale stărilor de valenţă mixtă în combinaţii complexe oligonucleare 36
2.3 Exemple de sisteme cu valenţă mixtă. 48

3 Termocromismul compuşilor coordinativi. 59

3.0.1 Introducere. 59
3.1 Termocromismul de natură chimică. Procese de izomerizare. 64

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.1.1 Izomeria nitro-nitrito. 64
3.1.2 Izomeria tiocianato-izotiocianato. 68
3.1.3 Izomeria *cis-trans*. 70
3.2 Fenomene datorate migrării liganzilor
-un termocromism intermediar între scala fizică şi chimică. . . 72
3.2.1 Reacţii de migrare în chimia coordinativă clasică. . . . 72
3.2.2 Fenomene termocrome cu migrare de liganzi diamină aromatică în compuşi cation complex - anion complex. 77
3.2.3 Factorii topologici ai migrării liganzilor în fază solidă. 81
3.3 Mecanisme fizice ale termocromismului 89
3.3.1 Mecanisme şi modele fizice. 89
3.3.2 Mecanisme vibronice de dezordonare dinamică a conformaţiei chelatice. 90
3.3.3 Mecanisme de variaţie continuă a geometriei cu temperatura. 95
3.3.4 Termocromismul halocupratilor. 98
3.3.5 Termocromism prin activitatea stereochimică a perechii neparticipante. 107
3.3.6 Efecte vibronice cooperative.Tranziţii de fază. 109

4 Tranziţii de spin. 113
4.0.1 Generalităţi. 113
4.1 Premize electronice şi termodinamice ale tranziţiei de spin. . . 114
4.2 Exemple de sisteme ce prezintă tranziţie de spin. 117
4.3 Factori de reacţie şi control în tranziţia de spin. 124
4.3.1 Tranziţiile de spin induse termic. Efectul de memorie. . 124
4.3.2 Tranziţiile de spin piezo-induse. 126
4.3.3 Tranziţiile de spin foto-induse prin mecanismul LIESST. 127
4.3.4 Tranzitiile de spin foto-induse prin efectul LD-LISC. . 131

5 Mărimi şi ecuaţii fundamentale ale magnetismului. 133
5.1 Principii generale ale studiului fenomenelor magnetice. 133
5.1.1 Ecuaţii în Sistemul Internaţional de untităţi. 135
5.1.2 Ecuaţii în Sistemul Gaussian de unităţi. 137
5.1.3 Susceptibilitate magnetică. 139
5.2 Mărimi magnetice la nivel cuantic. 141

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.2.1 Comportarea diamagnetică 141
5.2.2 Comportarea paramagnetică. 142
5.3 Tablou sinoptic al magnetismului molecular. 149
5.4 Ecuaţiile magnetizării şi susceptibilităţii. 161
5.4.1 Termodinamica magnetizării. 161
5.4.2 Ecuaţia van Vleck. 163

6 Hamiltonianul de spin Heisenberg-Dirac-van Vleck. 169
6.1 Natura efectivă a Hamiltonianului de spin. 169
6.2 Cazuri exact rezolvabile ale Hamiltonianului de spin HDVV. 174
6.2.1 Polinucleari omogeni înalt simetrici. 174
6.2.2 Clusteri înalt simetrici interpenetraţi 178
6.3 Exemple de sisteme exact rezolvabile. 190
6.4 Despre interacţia de schimb în Hamiltonianul total 198
6.5 Modele orbitale ale cuplajului magnetic 203
6.6 Orbitalele magnetice 206
6.6.1 Obţinerea orbitalelor magnetice în sisteme oligonucleare de simetrie înaltă. 209
6.6.2 Exemple de orbitale magnetice. 211

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Părinţilor noştri

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cuvînt înainte

"Dacă aş fi căutat perfecţiunea,
cartea mea nu ar fi fost niciodată scrisă. "
Tai T'ung (scriitor chinez, secolul XIII)

Lucrarea de faţă este o înmănunchiere selectivă a unor linii de cercetare şi puncte de interes din chimia coordinativă modernă ce sînt unite între ele prin atenţia acordată unor proprietăţi, pe care le-am numit, în mod generic, speciale. Pe scurt, acestea sînt aceleaşi tipuri de manifestări existente în vizorul tendinţelor noi din ştiinţa materialelor (proprietăţi optice, magnetice, electrice, cu aplicabilitate în dispozitive electronice, informatice sau chiar mecanice, de regulă în direcţia miniaturizării sub imperativul aşa-numitelor nano-tehnologii), dar prezentate cu accente diferite. Ideea centrală este că prin utilizarea cunoştinţelor de bază ale ştiinţelor chimice şi prin practicile şi conceptele sale curente, chimia coordinativă contribuie nu atît cu materiale brute, cît mai ales cu prototipuri structurale în care putem opera identificarea relaţiilor raţionale între structură şi proprietăţi, evitînd, pe cît posibil, căutarea prin încercare-eroare. Înţelegerea adaptată intuiţiei fizice şi chimice se realizează cel mai eficient şi profund cu ajutorul modelelor fenomenologice. Acestea, lucrează cu formalisme simplificate al căror scop este *"doar să arate precum"* evitînd complexitatea punerii problemei în ecuaţii fizice exhaustive. În ghilimelele frazei anterioare am preluat definiţia lui Heidegger despre metoda fenomenologică în filozofie, dar fapt este că spiritul acestei definiţii se păstrează şi în fizică. Citînd în continuare tot din Heidegger (Fiinţă şi Timp, Cap.I), că *"tendinţa sincretică de a compara şi tipiza totul nu ne dă prin ea însăşi cunoaşterea esenţelor"* vedem că rolul modelării fenomenologice este de a înţelege şi folosi chimia dincolo de forma ei descriptivă. Etapa descriptivă, taxonomică, este absolut necesară, fie la nivelul cunoştinţelor elementare despre materii prime, reactivi şi ustensile pînă la descrierea geometriilor moleculare şi cristaline, a curbelor de magnetizare, a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

profilelor spectrale, etc (măsurarea, trasarea, raportarea lor), dar acestea nu formează decît o parte a înţelegerii posibile, cealaltă jumătate fiind aprofundarea lor în toată adîncimea posibilă a resurselor proxime sau potenţiale.

Lucrarea are şi un oarecare conţinut teoretic deoarece aceasta este calea spre unificare şi generalizare. Astfel, Hamiltonianul de spin, odată însuşit în forma consacrată magnetismului molecular devine util, cu mici ajustări, în înţelegerea altor fenomene (nu toate abordate aici) precum simularea cuplajelor în spectre RMN. Algebra de manipulare este practic aceeaşi, înlocuind doar spinii electronici cu cei nucleari. Deasemeni, algoritm similar Hamiltonianului de spin se poate folosi în cazul cuplajului spin-orbită, cînd locul unuia din operatorii de spin este luat de unul orbital. Mai mult, acelaşi aparat este folosit în modele fenomenologice ale cooperativităţii în tranziţiile de fază unde noţiunea de *pseudo*-spin desemnează evenimente ce se pot descrie similar spinului (de exemplu, două direcţii opuse de distorsiune se asimilează proiecţiilor de semn contrar ale unui dublet de spin). Aşadar, cu preţul întelegerii unui singur aparat matematic, abordarea fenomenologică deschide mai multe direcţii de înţelegere şi modelare.

In aceeasi idee, o axă importantă a lucrării se referă la modelele vibronice ale diferitelor fenomene. Practic, acelaşi aparat, dar în acelaşi timp şi aceeaşi esenţă fizică (dependenţa mutuală între structura electronică şi dinamica nucleelor) poate fi apelat în cazuri mult diferite în sens chimic, cum sînt spre exemplu procesele termocrome ale chelaţilor de cupru şi valenţa mixtă în sisteme oligonucleare. Deasemeni, mecanisme de tip vibronic actionează şi în efecte de bistabilitate donor-acceptor (reţea polară vs. nepolară), în feroelectricitate şi supraconductivitate (efecte cu imensă importanţă practică). Termocromismul, poate avea în însăşi definiţia sa o conotaţie subiectivă, de vreme angrenează efectul culoare şi se face remarcat prin spectaculozitatea modificării reversibile şi controlabile a acesteia, dar dincolo de aplicaţiile practice ale unui atare efect, el este un excelent caz academic de studiu al limitelor în care structura electronică şi edificiul geometric se agrenează într-o relaţie ce determină modificarea proprietăţilor fizice sau chiar chimice. Pentru a întări reţeaua corelaţiilor între multele fenomene ce au loc în terenul chimiei coordinative putem observa că fenomenul tranziţiei de spin este de fapt situaţia de suprapunere a efectelor magnetice legate de spinul ionilor şi optic-termocromice, întîlnită într-o conjunctură aparte a confi-guraţiei electronice. Multiplele proprietăţi speciale ce se întîlnesc în chimia vastă a compuşilor coordinativi sînt de fapt întrepătrunderea în balanţa unor variaţii fine a efectelor optice şi de spin devenite sensibile la factori exteriori prin natura

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de covalenţă slabă a legăturii coordinative.

Toate cunoştintele necesare pentru perceperea deschiderii teoretice nu depăşesc nivelul comun în raport de cultura generală în domeniile fizicii şi matematicii, şi în acelaşi timp activează şi potenţează cunoştinţele structurale dobîndite în formaţia de chimie generală şi de specializare. Din cauza spaţiului redus nu s-a putut merge în detalii amănunţite nici în părţile de descriere a relaţiei structură- proprietăţi, nici în demersul de taxonomie chimică în clasele proprietăţilor subliniate.

Literatura modernă creşte exploziv atît în culoarul sintezei a sistemelor coordinative, care în afara scopului chimic în sine invocă ades explorarea proprietăţilor optice şi magnetice interesante cît şi în asimilarea logică şi interpretarea relaţiei structură-proprietăţi. Dincolo de competiţia setată la acest nivel între laboratoare sau individualităţi, efortul de percepere intuitivă a importanţei egale a teoriei şi experimentului, a fizicii şi chimiei, poate sluji armonizării atitudinii ştiinţifice, deschiderii şi decenţei intelectuale în actul fiinţării în lumea ştiinţifică şi eficienţei în combinaţia dintre travaliu şi creaţie ce o reprezintă activitatea de specializare şi cercetare pentru oricare dintre aspiranţii sau spectatorii scenei acesteia.

Chimia are particularităţile sale, dar insularizarea sa, din motive de tehnici şi de rutine de lucru, în raport cu restul ştiinţelor este o limitare ce trebuie să o evitam în zările şi etapele formării şi informării ştiinţifice. Limbajul chimic îşi are splendorile sale intraductibile, dar supradozarea ideii de artă închisă sieşi ignoră caracterul de ştiinţă pozitivă al chimiei, care tocmai prin această latură contribuie în panteonul cunoaşterii perene şi actuale. În greaca veche "$\tau\epsilon\chi\nu\epsilon$", ce s-ar traduce literalmente prin "tehnică" desemna în acelaşi timp şi "artă".

In secolul XVII, chimistul Nicolas Lefevre (farmacist, care printre altele a efectuat şi o călătorie de studii mineralogice în Transilvania, iar prestigiul în epocă i-a ingăduit accesul prin demonstraţii ştiinţifice la curtea regelui Ludovic al XIV-lea), aflat la cumpăna între vechea alchimie şi zările moderne ale ştiinţei, putînd întrezări ambele direcţii, afirma că *"cei ce încearcă să treacă chimia drept o ştiinţă nouă arată cît de puţină cunoştinţă au de lucrările celor vechi"*, ceea ce nu este o replică negînd *avant la lettre* afirmaţia din secolul XIX a chimistului Berthelot (*"chimia şi-a creat singură obiectul"*, situaţie adevărată în parte), dar se poate lua ca o înţeleaptă luare aminte a faptului că ceea ce numim modern sau devine vogă în orice epocă este o chintesenţă purificată prin proiecţia muncii stăruitoare a unei întregi colectivităţi şi istorii. Imensa desfăşurare de personal ştiinţific lucrînd în ziua de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

astăzi în laboratoarele industriale sau academice, practic, se poate spune- în cursa pentru inventarea (şi patentarea) unor noi compuşi cu proprietăţi speciale-îşi proiectează prin fiecare membru contribuţia la partea perenă a ştiinţei, ce crează prin acumulare progresul, iar percepţia lipsită de stridenţe triumfaliste şi acaparatoare a acestuia crează limpezimea prin care ştiinţele pozitive se întîlnesc în oglindă cu cele umaniste.

Pledăm aşadar prin paginile acestui manual pentru efortul de a înţelege eşafodajul teoretic, fizic şi matematic, ce a ajutat la formarea chimiei moderne şi de astăzi, pentru demersul de a filtra perenul de perisabil, în decursul practicării şi contemplării ştiinţei.

Autorii.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Capitolul 1

Tablou selectiv al proprietăţilor speciale.

"Dass ich erkenne, was die Welt
Im Innersten zusammenhält,
Schau'alle Wirkenskraft und samen,
Und tu'nicht mehr in Worten Kramen"[1]
GOETHE – Faust

1.1 Definiţii şi generalităţi.

În contextul dezvoltării accelerate a chimiei în conexiune cu cerinţele noilor tehnologii, putem remarca o poziţie specială a chimiei anorganice, coordinative şi organometalice în furnizarea unor structuri cu proprietăţi speciale.[2]

Proprietăţile definite în mod generic ca speciale pot fi definite, în contrast cu proprietăţile generale şi stabile ale substanţelor, ca fiind fenomene bazate

[1] Lăuntric să cunosc prin ce se ţine Universul
Să văd Puterile, Seminţele a toate să le ştiu
Să nu-mi încurc printre cuvinte mersul
(în traducerea lui Lucian Blaga)

[2] (a) D. W. Bruce, D. O'Hare (Ed.) *"Inorganic Materials"*, John Wiley & Sons, New York, (1992).(b) R. M. Lane (Ed.) *"Inorganic and Organometallic Polymers with Special Properties"*, NATO ASI Series E., *313*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1992).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pe diferite tipuri de instabilităţi sau bistabilităţi.[3] Termenul de instabilitate trebuie înţeles mai ales ca flexibilitate a geometriei sau variaţie a structurii electronice şi poate mai puţin ca descompunere moleculară. Termenul de bistabilitate reprezentînd balansul între două stări distincte, sub acţiunea unui parametru variabil. Putem spune de exemplu că activitatea catalitică are ca forţă directoare o instabilitate a geometriei moleculare a speciilor active formate între catalizator şi reactant. În consecinţă, se poate propune ca o paradigmă generală premiza unor diferite tipuri de instabilitate structurală ca un criteriu cauzal comun al varietăţii de proprietăţi cu aplicabilitate în ştiinţa materialelor sau cataliză. Determinarea cauzelor fizice ale proprietăţilor căutate este desigur foarte importantă, deoarece poate direcţiona însăşi reţetele de inventare si producere a materialului dat. Deoarece în chimia anorganică şi metalorganică constituirea compuşilor stabili poate fi privită ca respectînd aşa numitul principiu *Hard and Soft Acids and Bases* (HSAB),[4] o cheie sintetică o constituie căutarea metastabilităţii prin construcţia unor edificii moleculare constituite aparent contrar principiilor HSAB. Invers, analiza atentă a proprietăţilor manifestate de compuşii "obişnuiţi", este o premiză a înţelegerii academice necesare generale ce formează fundamentul progreselor specifice în direcţiile relevate drept noi şi speciale la un potenţial moment ulterior. Pentru a pondera supralicitarea spectaculozităţii structurale şi a termenului "proprietăţi speciale" trebuie să amintim că mecanismele esenţiale ale legăturii chimice sînt aceleaşi şi în compuşii "obişnuiţi" şi în cei cu proprietaţi speciale, de la compuşii coordinativi mononucleari, la oligonucleari şi reţele oxidice. De fapt, o asemenea relaţie generalizată determină şi incidenţa chimiei coordinative în aspecte ce în bună parte îşi au originea în chimia anorganică şi fizica materialelor solide şi uneori amorfe, caracterizabilitatea structurală fiind atuu-ul cu care chimia coordinativă contribuie.

Atenţia actuală acordată proprietăţilor, pe care, în mod oarecum evaziv şi general, le numim *"speciale"* (dar care vor fi explicitate pe parcurs) se datorează, în afara presiunilor venite din partea mirajului noilor tehnologii, şi unui resort intern al dezvoltării ştiinţei pe latura ei pur fundamentală. Astfel, fără îndoială, proprietăţile generale sau particulare ale materialelor sînt determinate, în ultimă instanţă, de structura moleculară şi/sau cristalină

[3]D. M. Adams, A. Dei, A. L. Rheingold and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, *115*, 8221 (1993).

[4](a) R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, *85*, 3533 (1963). (b) S. Archland, J. Chatt, N. R. Davies, *J. Chem. Soc.*, *264*, 1403 (1958); S. Archland,. *Coord. Chem. Rev.*, *154*. 13 (1996).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a compuşilor constituienţi.

O privire în urmă în literatura chimică generală a deceniilor "moderne" '60-'80, poate arăta că aceasta, printre altele, a fost animată şi de înţelegerea factorilor determinanţi ai structurii moleculare. Acest obiectiv a fost îndeplinit în mare şi acum ne aflăm în situaţia pasului următor, de a exploata întelegerea căpătată asupra factorilor structurali într-o abordare raţională, pe baza lor, a proprietăţilor. Desigur, înţelegerea raţională a factorilor ce determină o anumită proprietate nu este perfectată, încît să se ajungă la o proiectare completă a unor compuşi cu anumite proprietăţi, dar aşa cum se va observa în cazurile concrete, de exemplu în magnetismul molecular, există categorii de strategii practicabile, unele de o simplitate seducătoare.

Ingineria structurală a proprietăţilor prestabilite rămîne totuşi încă un dezide-rat. Dealtfel, tot sub formă de deziderat, de incompletă materializare, se află şi noile tehnologii la care aceste proprietăţi se intenţionează a fi aplicate, o parte dintre acestea vizînd domeniul încă utopic al electronicii moleculare, în care molecule individuale ar îndeplini rolurile componentelor macroscopice de astăzi.[5]

1.2 Bistabilitatea drept paradigma generală.

În cadrul actualelor tendinţe în ştiinţa materialelor, avînd ca deziderat identificarea căilor care pot conduce către o electronică moleculară, noţiunea de bistabilitate a devenit un important cuvînt cheie. *Bistabilitatea desemnează proprietatea generală a uni sistem de a se prezenta în două stări distincte determinate de acţiunea unui parametru extern, controlabil.* Posibilitatea determinării, identificării şi controlării a două stări distincte ale unei molecule individuale sau a unui ansamblu de molecule, reprezintă premiza constituirii unor echivalenţi moleculari ai comutatoarelor, diodelor, memoriilor utilizate tradiţional în electronică. In bistabilitate se pot include: stările magnetizată şi nemagnetizată ale unui feromagnet, controlate de cîmpul magnetic după curba de histerezis, stările de spin maxim-spin minim într-un sistem cu tranziţie de spin, formele caldă şi rece ale unui sistem termocrom, etc.

Chiar dacă nivelul molecular al acestor dispozitive este atins parţial din punct de vedere preparativ, tehnologiile se află totuşi la jumătatea drumului,

[5]F. L. Carter, R. E. Siatkowski, H. Wohltjen (eds.)-"*Molecular Electronic Devices*", North Holland, Amsterdam, (1988).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

aşa numita microelectronică utilizînd deja la scală mesoscopică (intermediarul între macro- şi microscopic) nano-tehnologii ce folosesc dispozitive de dimensiuni nanometrice, în care aportul preparativ al chimiei se constituie într-o ramură numită generic nanochimie. Nanochimia are totuşi o conotaţie mai tehnologică, dar forma "pură", academică, a acesteia o constituie aşa numita abordare supramoleculară a chimiei, poate ultima paradigmă cheie a sfîrşitului de secol XX.

Chimia supramoleculară a venit ca o generalizare a chimiei coordinative, incluzînd şi compuşii donor-acceptor de constituţie pur organică, printr-un efort de sinteză la baza căruia a stat şi contemplaţia admirativă a varietăţii şi frumuseţii tipurilor structurale relevată de practica din chimia coordinativă a ultimelor doua-trei decenii. Din perspectiva splendorilor structurale pe care chimia polinucleară şi supramoleculară le dezvăluie am putea numi ca primă proprietate specială existenţa unor structuri moleculare a căror constituţie depăşeşte, sau cel puţin concurează puternic, pura imaginaţie bazată pe o perspectivă micro-arhitectonică (supusă desigur regulilor acceptabile legăturilor covalente si coordinative). In afara aspectului uşor speculativ al acestei afirmaţii, aceasta include un grăunte de adevăr, în sensul unei teoreme de existenţă, că *proprietăţile speciale sînt rodul unor structuri speciale.*

Proprietăţile speciale pot fi controlate desigur doar în anumite limite şi încă ne aflăm departe de posibilitatea de a le proiecta integral pe baza cunoştintelor despre legătura chimică şi relaţionarea ei cu proprietăţile materiei.

1.3 Histerezis şi cooperativitate.

Una dintre manifestările fizice de interes general şi care poate apare în cadrul mai multor fenomene este aceea a histerezisului. Acesta desemnează situaţia în care o proprietate fizică variază sub influenţa unui parametru extern (cîmp electric, magnetic, presiune, temperatură), dar curba de răspuns a proprietăţii este diferită pentru sensul crescător sau descrescător de variaţie al factorului extern. În cazul tradiţional al feromagneţilor, curba de histerezis are loc în termenii magnetizării ($f \equiv \overrightarrow{M}$) indusă de un cîmp magnetic extern ($P \equiv \overrightarrow{H}$). În cazul compuşilor feroelectrici, în mod analog, variază momentul de dipol ca funcţie de cîmpul electric extern.

Fenomenul de histerezis apare în multe alte cazuri în care avem de a face cu o tranziţie de fază. Fără a intra în detalii, deschiderea curbei de histerezis este determinată de competiţia între parametrul fizic extern P şi o mărime

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

locală, exercitată de înconjurarea imediată a reţelei, care se opune variaţiei externe, compensînd-o parţial. De exemplu, în cazul feromagnetismului, care înseamnă cuplarea paralelă a spinilor de pe centri, pentru ca un spin oarecare să poată fi inversat de schimbarea sensului cîmpului extern, trebuie învins cîmpul local creat de înconjurarea spinilor paraleli.

1.4 Surse atomice ale proprietăţilor.

Dacă exagerînd un pic am alege ca speciale, proprietăţile care fac aurul un metal preţios (un exemplu mai plastic şi mai ductil) trebuie să ţinem seama că acestea sînt determinate de efecte relativiste. Proprietatea mercurului de a fi lichid este iaraşi un efect relativist, aceasta clasă de efecte devenind importantă la elementele grele. Efectele relativiste sînt desigur complexe (şi necontrolabile extern), cîteva din ele constînd în contracţia orbitalilor *s* şi scindarea (prin cuplaj spin-orbita) a straturilor *p* si *d*. Foarte evaziv, imprecis, am putea spune că nuanţa deschisă luciului metalic al aurului se datorează unui fel de *"paradox al gemenilor"* al electronilor din banda *s*, care plecaţi în călătorii cu viteze relativiste către nucleu apar ca absenţi (fracţii de timp destul de extinse pentru absorbţia optică din banda de valenţă).

Pe de altă parte spinul însuşi, ca fenomen cuantic general şi cuplajul spin-orbita sînt efecte de provenienţă relativistă. Iar, în afara interesului pe care cuplajele de spin le prezintă, acestea, împreună cu efectele spin-orbită sînt importante într-o clasă de efecte nunite *catalizã de spin*. Iată cum, fără a le influenţa direct, utilizăm şi efectele relativiste. În chimie nu putem controla interiorul atomului si proprietatile emergente de aici, dar ne ramine la dispozitie operarea asupra structurii electronice moleculare, prin compozitie şi structurare.

1.5 Contracţia termică negativă: un exemplu de proprietate specială mecanică avînd cauze electronice.

Proprietăţile speciale pot fi definite fie drept caracteristici mai rar întîlnite, interesante din punctul de vedere al unei investigaţii fundamentale, fie drept acele însuşiri ale materiei care îi conferă aplicabilitate practică, tehnică. In-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

diferent de abordare, pentru identificarea lor trebuie să definim originea (mecanică, chimică, electronică, etc.) a fiecărei proprietăţi, resorturile ce fac ca aceasta proprietate să devină specială.

Prezentăm în continuare cîteva sisteme ale căror proprietate specială, contracţia termică, ar consta într-o problemă mecanică. Se cunoaşte că majoritatea solidelor se dilată la încălzire, ca o simplă consecinţă a creşterii amplitudinii vibraţiilor termice la temperaturi înalte. De aceea, existenţa unor materiale care se contractă sau rămîn invariabile în loc să se dilate merită explicaţii speciale. Astfel, lungimea legăturilor interatomice la încălzire trebuie contrată de alţi factori fizici.

Relativ recent s-a determinat[6] faptul că două specii cristaline izomorfe ale unor wolframaţi de zirconiu şi hafniu se contractă la încălzire reuşindu-se să se pună în evidenţă originea fizică a acestei comportări. Studiul cuprinde analiza structurii cristaline prin difracţie de raze X la temperatura camerei şi temperaturi înalte, cuplate cu studii spectrografice variate. Structura acestor wolframaţi constă din octaedre ZrO_6 (sau HfO_6) unite prin atomii de oxigen cuprinşi în tetraedrii WO_4, ramînînd liber cîte un atom de oxigen la fiecare unitate tetraedrică. Poliedrele vibrează într-o manieră cuplată, implicînd vibraţiile transversale ale legăturilor Zr-O-W şi scurtarea distantelor Zr...W (nelegate). Efectul vibraţiilor transversale Zr-O-W are ca efect o contracţie generală.

O condiţie a contracţiei termice în oxizi pare să fie existenţa unei reţele de legături puternice M-O cu două punţi de oxigen. O modalitate de a proiecta astfel de sisteme care să se contracte la cresterea temperaturii ar putea fi controlul conexiunii poliedrelor, astfel încît vibraţiile să aibe loc de-alungul legăturii respective. Alte sisteme[7] ce respectă condiţiile de mai sus, reprezentînd un grup de cristale cuprinse în seriile de soluţii solide $ZrV_{2-x}P_xO_7$ ale căror structuri constau de asemenea din poliedre unite între ele prezintă acelaşi fenomen de contracţie termică, dar datorat unui alt proces mecanic decît cel expus anterior şi anume celui de angularizare a structurii. Structura tinde să-şi reducă simetria la răcire şi de aceea îndoaie legăturile drepte M-O-M. Din cauza complexităţii structurale natura nu poate gasi o tranziţie potrivită pentru a ajunge la o simetrie scazută, unde toate legăturile M-O-M să fie statistic angulare, diferite de 180°. S-a observat că cel mai mare procent din

[6] J. S. O. Evans, T. A. Mary, T. Vogt, M. A. Subramanian, A. Sleight, *Chem. Mater.*, *8*, 2809 (1996).

[7] V. Korthuis et al., *Chem. Mater.*, *7*, 412 (1995).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unghiurile deviate de la 180° este de 89%, ceeea ce sugerează ca aceste cristale sînt într-o condiţie metastabilă: ele vor să se trasforme într-o structură bine definită la răcire, cu o simetrie joasă, dar structural sistemul este *"frustrat"* să procedeze astfel. Angularizarea, îndoirea *"statică"* interferă cu vibraţiile termice *"dinamice"* ale atomilor de oxigen, ceea ce reduce distanţele M-M şi cauzează contracţia termică în aceste tipuri de cristale (figura 1.1).

Astfel, *"frustrarea chimică"* ce împiedică cîteva legături de a fi statistic îndoite, poate fi o precondiţie a unei puternice contracţii termice. O caracteristică structurală a acestor cristale ce se contractă la temperatură este faptul că sînt cristalografic cubice, iar schimbarea dimensiunilor cu creşterea temperaturii este isotropică. O asemenea proprietate nu a fost ocolită în utilizări comerciale ca includerea acestor materiale în oglinzile pentru telescoapele astronomice, ecrane de protecţie pentru cuptoare, componente în tehnica dentară unde cerinţa stabilităţii caracteristicilor mecanice la modificarea temperaturii se impune în standarde foarte fine.

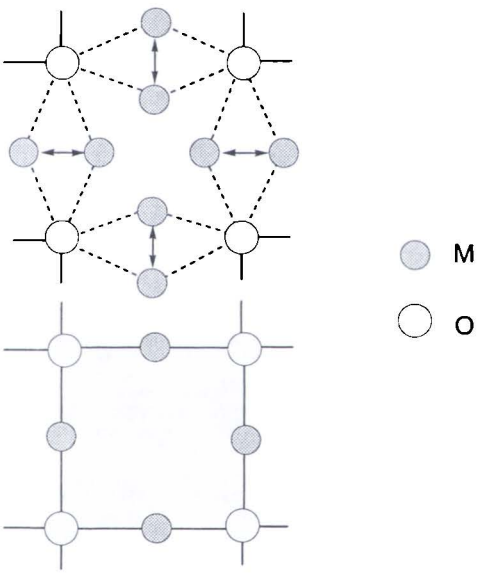


Figura 1.1: Contracţia cristalelor $ZrV_{2-x}P_xO_7$ cauzată de creşterea vibraţiilor termice transversale (libraţii).

Aparent problemele de mai sus se referă la fizica corpului solid. Rolul chimiei coordinative, organometalice şi a clusterilor nu se limitează la oferta

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de preparare a unor materiale cu aplicabilitate imediată cît şi, poate mai ales, în selectarea din producţia curentă de noi compuşi chimici a acelora ce reprezintă chei de înţelegere şi modele la scară redusă ale mecanismelor acţionînd complicat în corpul solid.

Astfel, clusterul $[(Cp^*Zr)_6(\mu_{4(6)}\text{-}O)(\mu\text{-}O)_4(\mu\text{-}OH)_8]\cdot\times 2(C_7H_8)$ schiţat în figura 1.2, s-a putut identifica drept o imagine izolată a efectului de libraţie ce stă la baza contracţiei termice negative (chiar dacă scopul preparativ iniţial viza noi acizi Lewis cu proprietăţi catalitice).[8]

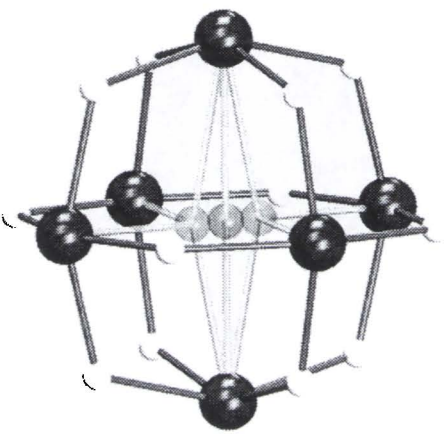


Figura 1.2: Scheletul clusterului $[(Cp^*Zr)_6(\mu_{4(6)}\text{-}O)(\mu\text{-}O)_4(\mu\text{-}OH)_8]\cdot\times 2(C_7H_8)$ figurînd poziţiile de dezordonare şi situaţia simetrică metastabilă ce modelează efectul libraţiei "coardă de chitară", analog cu cel întîlnit în reţelele oxidice cu contraţie termică negativă.

Determinarea cristalografică atestă dezordonarea oxigenului central în două poziţii acentrice. O privire superficială (sinteză, caracterizare cristalografică şi publicare) ar privi dezordonarea ca un inconvenient neplăcut, alterînd rutina şi precizia de caracterizare prin difracţie. O analiză mai atentă, apelînd la calculul structurii electronice identifică molecula drept un sistem flexibil prin efect *pseudo* Jahn-Teller dinamic. In termeni simplificatori, oxigenul central îndeplineşte caracteristici convenabile de legatură convenabile în forma octaedrică, dar aceasta frustrează tendinţele de dispoziţie acentrică

[8]G. Bai, H.W. Roesky, F. Cimpoeşu *et al.* lucrare în preparare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a perechilor neparticipante ale atomului de oxigen central. Suma ordinelor de legătură (valenţă) este practic aceeaşi atît pentru ligandul oxo plasat central, cît şi acentric (2.089 vs. 2.039, respectiv, conform unei estimări prin metoda numită a funcţionalului densităţii). Energia totală a sistemului variază neglijabil 0.75 kcal/mol în decursul deplasărilor prin centrul octaedric pe axa ce bisectează o muchie Zr...Zr a clusterului octaedric. Ca atare, molecula este practic flexibilă în raport cu o asemenea distorsiune, oferind o imagine discretizată la nivelul unui cluster a vibraţiilor de tip "coarda de chitară" ce determină fenomenul contracţiei negative. Aspectele derulate pe scurt în problema contracţiei termice negative ilustrează cum un aspect aparent de competenţa proprietăţilor mecanice în studiul materialelor îşi are prelungirea şi soluţia structurală în terenul chimiei îmbrăţişată raţional, prin sinteză şi analiză deopotrivă.

Dacă clasele de compuşi prezentate mai sus erau caracterizate, ca proprietate specială de contracţia termică, o serie întreagă de metale şi aliaje intră în categoria solidelor cu o extensie termică scazută, zero sau negativă.

Un exemplu în acest sens este aliajul $Fe_{65}Ni_{35}$ numit *"invar"*, descoperit de Charles Edouard Guillaume în 1896. Pentru acest aliaj scăderea uşoară a temperaturii sub temperatura camerei coincide cu schimbarea de la paramagnetism la feromagnetism. Sub temperatura Curie se produce o expansiune spontană a volumului pe un domeniu îngust de temperaturi care compensează contracţia termică la răcire, astfel încît în jurul temperaturii ambientale nu există expansiune termică. *Invar* a fost utilizat mulţi ani în construcţia instrumentelor şi dispozitivelor (cum ar fi maştile TV) în care dimensiunea trebuie să fie un invariant în raport cu temperatura de-alungul unui domeniu ce include temperatura camerei.

In ceea ce priveşte *invar-ul* rămîn, de lămurit factorii care determină o expansiune volumică *"magnetostrictivă"* suficient de mare pentru a asigura o comportare de invariant. Expansiunea magnetostrictivă este legată de energia cinetică a unui electron *3d* într-un metal tranziţional ca rezultat a unei polarizări de spin indusă prin interacţii de schimb între spinii magnetici, aşa cum se aliniază la răcire. O creştere de volum poate reduce această energie cinetică prin creşterea densităţii electronice a stărilor *3d*, iar magnitudinea creşterii este legată de structura de bandă a aliajului respectiv. In astfel de aliaje originea dilatării termice anomale este total diferită de cea a oxizilor Sleight pezentaţi mai sus.

Nu numai aliajele *invar* sînt caracterizate de o extensie termică scazută, ci şi unele forme alotropice ale metalelor, ca α-U (ortorombică) si δ-Pu (forma

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cubică cu feţe centrate).

Structura cristalină a α-U (figura 1.3)cuprinde legături covalente scurte şi puternice în lungul straturilor pliate şi legături mult mai slabe între straturi.

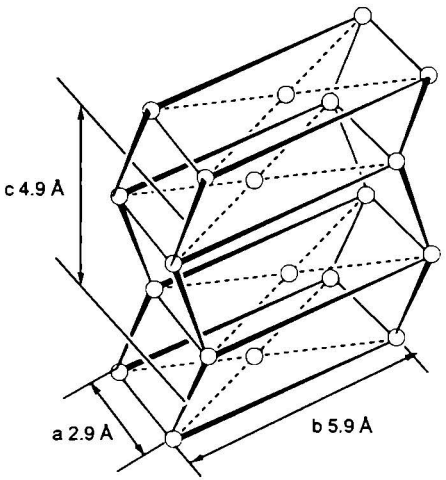


Figura 1.3: Structura cristalină a α-U.

Dilatarea termică este normală pe direcţiile a si c (pozitivă) şi negativă pe direcţia b. Această comportare este diferita de *invar*, δ-Pu sau de oxizii izotropici. Această dilatare termică anizotropă a determinat aplicaţiile legate de comportarea metalului la iradiere (acesta a fost abandonat drept combustibil nuclear şi înlocuit cu UO_2).

Contracţia termică a δ-Pu pare să fie în acest caz raportată la structura benzilor electronice. Faptul că δ-Pu se contractă la creşterea temperaturii, în timp ce alte forme alotropice se dilată, dovedeşte că această comportare este funcţie de structura cristalină şi nu de constituţia chimică a materialului.[9]

[9]R. W. Cahn, *Nature*, *386*, 22 (1997).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.6 Relaţia geometrie-simetrie-proprietăţi.

Un alt exemplu în care noţiuni emergente din chimia coordinativă pot discerne relaţii de cauzalitate în ştiinţa materialelor îl observăm succint în cazul azoturii de titan. Materialul TiN, azotură tipică de metal tranziţional, cu caracter metalic, are culoarea identică cu cea a aurului, o rezistenţă chimică şi termică foarte ridicată; la rece este atacată doar de apa regală, iar duritatea este apropiată de cea a diamantului (are aplicabilitate în aeronautică, avînd în acelaşi timp densitatea mai redusă decît în metalul compact). Structura este de tip NaCl deformată, continînd Ti (III) d^1 , supus efectului Jahn Teller, cooperativitatea distorsiunilor de acest tip fiind cauza durităţii, manifestată drept rezistenta la deformare a unui deplasarea prin efort mecanic a unui centru individual, deformaţiile fiind posibile numai în mod colectiv, domenii cristaline analoge domeniilor de magnetizare, ce pot fi declanşate însă cu semnificativ cost energetic.

Faptul că o structură remarcabilă atrage dupa sine şi proprietăţi speciale este ilustrat cît se poate de bogat de relativ recent descoperita fulerenă, C_{60},(figura 1.4) pentru descoperirea căreia s-a acordat premiul Nobel în anul 1996 (Robert. F. Curl, Harold W. Kroto şi Richard E. Smalley).[10] În numai un deceniu, ştiinţa materialelor fulerenice a devenit deja enormă.[11]

Desi formată din atomi de C, element puţin electronegativ, clusterul C_{60} se comportă în ansamblu ca un atom uriaş de electronegativitate foarte mare, neegalată de vreun element al sistemului periodic. Astfel, formează cu uşurinţă tri-anion A_3C_{60} (unde A metal alcalin), dar poate merge pînă la hexa-anion Ba_3C_{60}, Ln_2C_{60} şi chiar dodeca-anion Ba_6C_{60}. In modul cel mai simplist proprietatea se poate explica prin existenţa în structură a 12 pentagoane, capabile să acomodeze sarcinile excedentare, în structuri li-mită de tipul anionului. Mai riguros, prin raţiuni de orbitali moleculari care nu necesită sofisticări cantitative (se poate folosi cu succes metoda Huckel simplă), se poate explica faptul că afinitatea mare de electroni se dato-rează prezenţei unui grup de 6 orbitale de legătură vacanţi (t_{1g} +t_{1u}), ce pot primi aceşti electroni şi în acelaşi timp determină proprietăţi speciale ale anionilor. Astfel,

[10]H.W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, *318*, 162 (1985).; W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffmann, *Nature*, *347* , 354 (1990).

[11]M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus," *Science of Fullerene and Carbon Nanotube*", Eklund, Academic Press, 1995.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

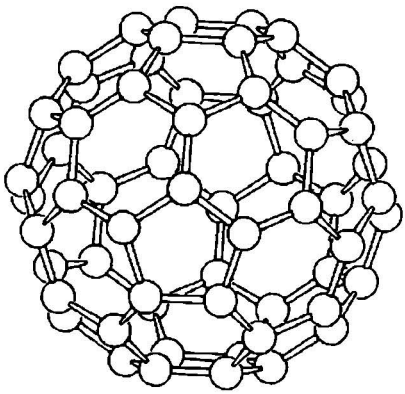


Figura 1.4: Clusterul C_{60}, fulerena.

cu totul remarcabilă este prezenţa supraconductivităţii.[12] în fazele A_3C_{60} şi a feromagnetismului de reţea în compusul donor-acceptor (TMAE)C_{60}, conţinind anionul C_{60}^- (TMAE-tetradimetilaminoetilenă).[13]

Proprietăţile speciale ale derivaţilor anionici, fuleride, sînt o consecinţă a simetriei înalte, icosaedrice, prezentate de clusterul C_{60}. Se poate vorbi de *'magia'* structurii cu simetrie icosaedrică. Caracterul reprezentărilor ireductibile este funcţie de *'numărul de aur'* 1.618. Pe de altă parte, axele de ordinul 5 (pentagoanele) implică clase de operaţii care se reprezintă grafic ca pentagrame, acestea fiind obiecte de îndelungă uzanţă magică. Se poate spune că în cursa tehnologică pentru inventarea şi prepararea de materiale pentru microelectronică şi nanotehnologii, lumea se află în căutarea şi punerea la lucru (ideal, în scopuri benefice) a *"diavolilor lui Maxwell"* (fiinţa imaginată ca figură de stil pentru acţiunea selectivă, împotriva nedeterminării statistice, la scală submicroscopică). Magia se traduce în fizico-chimia proprietăţilor speciale prin cauze şi efecte aparte. Astfel, efectul de tip Jahn-Teller acţionind pe orbitalele degenerate T_{1u} (eventual T_{1g}), menţionate anterior ca importante pentru structura anionilor fulerenici deschid practic un grad de libertate cuantic, ce nu are analog mecanic în spaţiul Euclidian, care respectă restricţii stricte de simetrie în alte spaţii vectoriale.

[12] F. Hebard, M. J. Rosseinskky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. T. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature*, *350*, 600 (1992).

[13] P. W. Stephens, D. Cox, J. W. Lauher, L. Mihaly, J. B. Wiley, P.-M. Allemand, A. Hirsch, K. Holczer, Q. Li, J. D. Thompson, F. Wudl, *Nature*, *355*, 331 (1992).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În relaţia dintre o structură specială şi efecte speciale, pot exista şi determinaţii mai simple, de ordin geometric (neimplicînd considerente cuantice de structură electronică). Astfel, este ştiut că un curent circular creează un dipol magnetic. O situaţie specială de curent transversal toroidal (un curent circular ce generează prin mişcare suplimentară un tor) este aşa numitul moment de anapol (momentele de anapol sînt obiecte mai speciale care apar de exeplu şi în fizica nucleară).Existenţa unei molecule toroidale ar da posibilitatea realizării fizice a unui asemenea moment, ce ar putea fi în principiu detectabil, ca o nouă particularitate în RMN-ul acestor sisteme. Buni candidaţi ar putea fi nanotuburile de carbon, îndoite circular, a caror existenţă a fost dovedită recent prin microscopie electronică de înaltă rezoluţie. Exemplul chimiei fulerenelor şi nanotuburilor a fost aici o introducere prin perifrază a ideeii că structuri de simetrii şi constituţii remarcabile găsim, aproape schiţînd infinitatea în varietatea lor, în chimia coordinativă, în cea anorganică, în cea a fazelor intermetalice şi clusterilor, în chimia metalorganică. Putem găsi la graniţa dintre chimia coordinativă şi cea a clusterilor structuri toroidale sau sferoidale ce pot fi numite analogi anorganici ai nanotuburilor şi fulerenelor. Unii dintre aceştia sînt sistemele $\{Mo_{132}\}$, $\{Mo_{154}\}$(figura 1.5) cu valenţă mixtă,[14] prezentînd ca urmare o culoare nespecifică Mo, albastră şi făcînd parte din clasa materialelor cunoscute sub numele de albastru de molibden. Este posibil ca valenţa mixtă a unor asemenea sisteme să ascundă proprietăţi fizice noi şi interesante. Deocamdată remarcăm doar structurile speciale.

Prin paradigme ale sintezei dirijate, în ferventă vogă actuală, chimia coordinativă sfidează construcţia geometrică şi ingineria structurală la scala mezoscopică (intermediară între micro şi macrocosmos). Astfel, analogul anorganic al fulerenei prezentat în figura 1.6, cu simetrie icosaedrică, a fost denumit Keplerat, în onoarea astronomului ce a imaginat un model al razelor orbitelor în sistemul solar prin înscrierea poliedrelor icosaedrice şi cubice. Realizările de acest tip răspund atît deziderатului frumuseţii chimiei în sine cît şi relaţiei, prin calitatea de model, cu ştiinţa materialelor, cautînd fenomene noi şi proprietăţi interesante prin tatonarea şi stabilirea cauzalităţilor între proprietăţile măsurabile şi utilizabile şi structura geometrică şi electronică.

[14] A. Müller, P. Kögerler, K. Kulhmann, *Chem. Commun.*, 1347 (1999).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

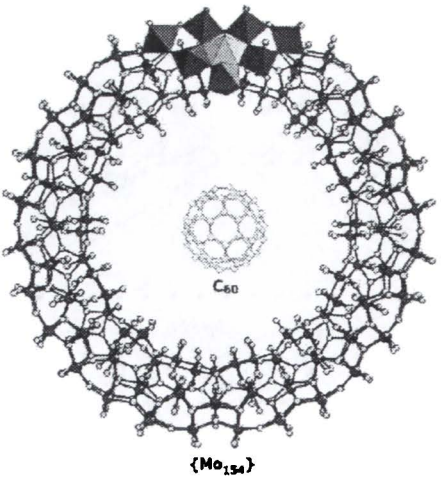


Figura 1.5: Clusterul toroidal $Na_{16}[Mo^{VI}{}_{124}Mo^{V}{}_{28}O_{429}(\mu_3\text{-}O)_{28}H_{14}(H_2O)_{66.5}]\cdot xH_2O$ ({Mo_{152}}). Partea marcată prin suprafeţe plane indică o unitate {Mo_8} avînd ca nucleu un poliedrul MoO_7. In centru este desenat prin suprapunere o moleculă de fulerenă (nu aparţine compoziţiei chimice), în scopul comparării dimensiunii.

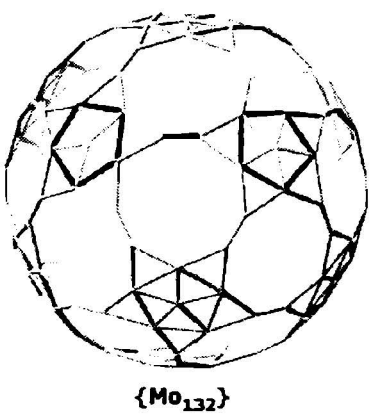


Figura 1.6: Clusterul $(NH_4)_{42}[Mo^{VI}{}_{72}Mo^{V}{}_{60}O_{372}(MeCO_2)_{30}\text{-}(H_2O)_{72}]\cdot xH_2O\cdot yMeCO_2NH_4$
($x \sim 300$, $y \sim 10$) (Keplerat). Structura constă din 12 pentagoane (Mo)Mo5} centrate prin bipiramide MoO_7 . Intre substructurile pentagonale există legături Mo(VI-Mo(V).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.7 Magneţi mono-moleculari.

Un exemplu de combinare a proprietăţilor de diferite speţe o oferă problema magneţilor monomoleculari. Este cunoscut faptul că histerezisul (bistabilitatea) în materialele magnetice obişnuite (fier, ferite, etc.) este datorat organizării microcristaline pe domenii (care păstrează spinii mutual paraleli) efectul macroscopic fiind datorat ordonării domeniilor. Un magnet monomole-cular este un oligonuclear cu nuclearitate relativ ridicată, posedînd o stare fundamentală cu spin mare, aşa încît întreaga moleculă se comportă ca un domeniu magnetic. Esenţială în această proprietate este anizotropia magne-tică. Spinul este un grad de libertate cuantic, suplimentar spaţiului euclidian. Ca atare, spinul se proiectează izotrop în spaţiul tridimensional. În cazul în care există efecte magnetice generate de mişcarea electronică în spaţiu (oarecum analog spirei de curent în electromagnetismul clasic), anume componenta orbitală a momentului magnetic, spinul şi orbita interacţionează putînd proiecta anizotrop partea de spin în direcţiile spaţiale (conform extensiei orbitale active). Dar componenta magnetică orbitală provine din degenerarea orbitală, *alias* este paralelă cu efectele Jahn-Teller sau *pseudo* Jahn-Teller (efecte vibronice). Anizotropia este fenomenul ce determină ca momentul magnetic al unei molecule să fie ferm aliniat în raport cu geometria moleculară. Ea îşi are originea într-un complex de efecte structurale implicînd interacţii de schimb, spin-orbitale şi vibronice, toate avînd loc pe fondul chimic al valenţei mixte. Exemple deja devenite clasice de magneţi monomoleculari se găsesc printre carboxilaţii polinucleari de valenţă mixtă $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(L)_4]$ ce conţin 8 centre de Mn(III) dispuse într-un aranjament cubic şi cu un inel centre Mn(IV) legate de acesta prin punţi carboxilat. În cazul complecşilor $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCC_6H_4\text{-}p\text{-}Me)_{16}(H_2O)_4]$,[15] în funcţie de solventul de cristalizare, se pot determina izomeri de distorsiune globală diferită. Plasticitatea scheletului molecular provine din posibilităţile diferite de ordonare a axelor de elongaţie Jahn-Teller în octaedrele $[Mn(III)O_8]$ din structură şi este intim legată de anizotropia magnetică, deşi mecanismele nu sînt încă elucidate complet. Curba relaţiei energie-direcţia magnetizării reprezentată în figura 1.7 are o formă de dublu minim care atestă ma-nifestarea globală de bistabilitate în magneţii monomoleculari (sistemul se poate afla într-unul din minime, trecerea în cealaltă stare de stabilitate

[15] S. M. J. Aubin, Z. Sun, H. J. Eppley, E. M. Rumberger, I.A. Guzei, K. Folting, P. K. Gantzel, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Polyhedron*, *20*, 1139 (2001).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

presupunînd depăşirea barierei energetice).

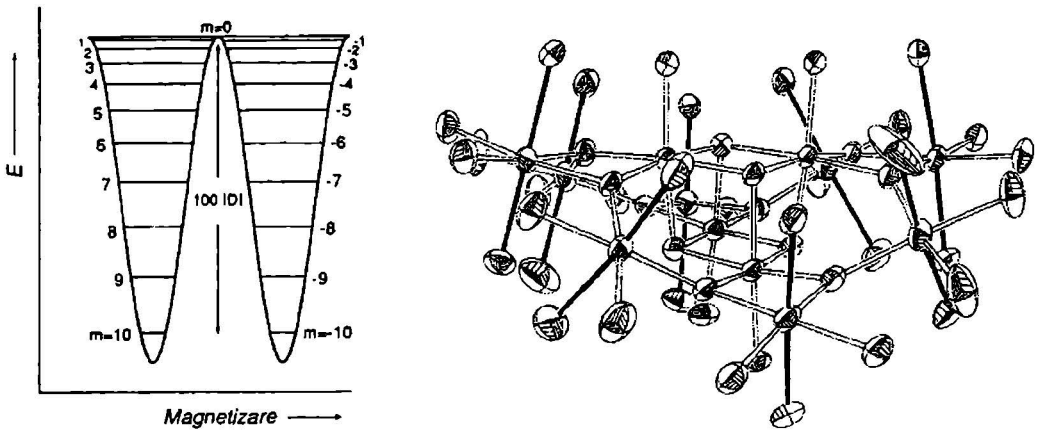


Figura 1.7: Curba relaţiei energie-direcţia magnetizării şi structura moleculară a compusului $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCC_6H_4\text{-p-Me})_{16}(H_2O)_4]$.

1.8 Feroelectricitate.

Alături de feromagnetism (cuplarea paralelă a momentelor magnetice) ca proprietate specială datorită condiţiilor aparte în care se realizează putem menţiona drept companion proprietatea feroelectricităţii (cuplarea paralelă a momentelor electrice). Variaţia proprietăţilor electrice are loc prin balansul regimului de legătură în sisteme ce se caracterizează în acelaşi timp şi prin polaritatea şi prin caracterul slab al legăturii (pentru a fi sensibil domeniului energetic al agitaţiei termice). Legătura de hidrogen conferă aceste premize şi într-adevăr mulţi feroelectrici se întîlnesc printre sisteme cu legături de hidrogen extinse (unele părînd banale precum ale fosfaţilor acizi). Pentru achiziţionarea feroelectricităţii căutăm sisteme care se pot comuta între o formă polară şi una nepolară, iar dacă urmărim ca procesul să fie determinat la nivel molecular (nu doar ca mediere pe reţea) candidaţi potriviţi găsim printre metalele grupelor principale în stare de subvalenţă. Aceştia sînt purtători de pereche neparticipantă centrată simetric (configuraţie s^2)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sau asimetric (în hibrizi acentrici). Asemenea ioni au aşadar premizele interne ale unui efect de bistabilitate marcat de diferenţa între proprietăţile electrice (momentul de dipol). De exemplu $(CH_3NH_3)_3Sb_2Br_9$ ce prezintă cristale ce devin polare sub 160 K,[16] $[NH(CH_3)_3]Sb_2Cl_9$ care prezintă două tranzitii de fază, de ordinul I şi II, foarte apropiate, la 363 şi 364 K.[17] Deşi un rol în dinamica reţelei îl are dezordonarea dinamică a contraionului,[18,19] efectele hotărîtoare sînt de tipul pseudo-Jahn-Teller.

Feroelectricii posedă structura de domenii de polarizare spontană, dependenţa de temperatură şi comutată de cîmpul electric, cu efect de histerezis. Titanatul de bariu, $BaTiO_3$, cel mai popular feroelectric, este centrosimetric (cubic Pm3m) în fază paraelectrică (distribuţie mediată izotrop a momentelor de dipol) peste 120°C. Sub această temperatură, la răcire apar faze de simetrii succesiv coborîte (tetragonal, ortorombic, romboedrică, în care titanul iese din centrul octaedrului înspre vîrfuri, muchii şi feţe. Fenomenul este un efect vibronic determinat de cuplajul $(T_{2g} + T_{1u}) \otimes t_{1u}$, realizat în schema MO a unui complex octaedric d^0 prin transfer de sarcina între un orbital T_{1u} de tip ligand şi orbitalele T_{2g}.

Interesantă este relaţia cu simetria cristalină. Simetria, drept condiţie matema-tică a unui fenomen este un cenzor sever al acestuia. O faţetă a relaţiei structură-proprietăţi este cunoaşterea direcţiilor în care nu trebuie să căutăm o anumită proprietate. Dintre cele 32 de clase cristaline, cele 11 centrosimetrice nu pot manifesta proprietăţi polare. Dintre cele 21 clase necenstrosimetrice, 20 au proprietăţi piezoelectrice (sensibile şi la presiune), excepţia făcînd-o clasa cubică 432. Piezoelectricii cu axa polară unică (aparţinînd la 10 clase cristaline) îşi pot modifica polarizaţia cu temperatura (piroelectricitate). Feroelectricii sînt o clasă a piroelectricilor, cu polarizaţia inversabilă sub acţiunea cîmpului electric.

[16] R. Jacobas, *Ferroelectrics*, *70*, 145 (1986).
[17] A. Miniewicz, J. Sworokowski, *Ferroelectrics*, *94*, 323 (1989).
[18] R. Jokubas, *Phys. Status. Solid. A*, *93*, 449 (1986).
[19] J. Zaleski, R. Jokubas, *Z. Naturforsch-A. Phys. Sci.*, *44*, 1102 (1989).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.9 Tranziţii de fază în sisteme donor-acceptor. Localizare vs. delocalizare. Comutarea izolator-conductor.

Un exemplu de bistabilitate este acela în care în complecşii de tip donor-acceptor are loc comutarea între preponderenţa legăturilor covalente sau a celor ionice.

În construirea reţelelor donor-acceptor sînt consacrate cîteva tipuri de molecule organice cu sisteme delocalizate, care funcţionează ca acizi şi baze slabe prin sistemul π. Tetracianoetilena (TCNE), tetracianochinodimetan (TCNQ) sînt acceptori foarte utilizaţi (formează uşor anioni negativi). Dintre donori, foarte cunoscuţi amintim tetratiofulvalena (TTF) sau sisteme metal organice ca ferocenul, aceştia formînd uşor cationi.

O reţea de TTF şi TCNE se prezintă sub forma de stive de plane paralele donor-acceptor. Intre aceste plane are loc o interacţie la distanţă între orbitalele HOMO (donor) si LUMO (acceptor). In funcţie de presiune, care controlează distanţa de spaţiere a stivelor donor-acceptor se poate comuta între regimul ionic şi cel covalent al reţelei. La presiune normală, stiva este ionică, constînd în alternanţa $(D^+A^-)_n$. Micşorînd presiunea, distanţa între plane, orbitalele HOMO-LUMO se acoperă şi apare situaţia covalenţei slabe. Covalenţa implică delocalizarea electronilor, care relativ liberi pe coloana $(D\text{-}A)_n$ face ca aceasta să implice sarcini aproape neutre pe moleculele individuale donor-acceptor. Avem de a face deci, cu bistabilitate a tipului de legătură care poate fi controlată prin presiune. Starea sistemului poate fi citită prin măsurarea momentului de dipol (sau mai concret, a capacităţii unui condensator a cărui permitivitate dielectrică depinde de aceasta variaţie).

Un exemplu de sistem donor-acceptor implicînd unităţi coordinative este între forma $[Cu([14]an\ N_4)(TCNQ)_3]$ a complexului de cupru cu liganzi macrociclici, unde se formează stive de dimeri în care se detectează transferul de intervalenţă $TCNQ^-\ \ TCNQ^- \rightarrow TCNQ^0\ TCNQ^{2-}$. Formele neutre sau ionizate se recunosc prin diferenţe între lungimile de legătură.Condiţia conducţiei este o stivă omogenă de TCNQ şi de concursul dopării (prin oxidare cu I_2), pentru crearea golurilor în banda de conducţie.[20] Un alt caz, luat suc-

[20]L. Ballester, A. Gutierrez, M. F. Perpinan, M. T. Azcondo, *Coord. Chem. Rev.*, *190*, 447 (1999).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cint este un complex de porfirină substituită (derivat de tetrametil-porfirină) a manganului(III), $[Mn^{III}TF4OmePP]^{+}[tcne]^{\cdot -}$ ce suferă o tranziţie de fază reversibilă la 173 K (-100°C). La temperatura mare, lanţul este uniform cu toate distanţele Mn-N(TCNE) = 2.32 Å. Sub temperatura de tranziţie,lanţul devine uşor asimetric alternînd distanţele 2.29 si 2.28 Å .[21]

Bistabilitatea donor-acceptor este în relaţie cu efectul localizare-delocalizare ce antrenează şi geometria moleculară, implicînd în ultimă instanţă efecte vibronice. Pentru schiţarea ideii luăm cazul simplu de instabilitate a unei stari electronice degenerate ce îl prezinta şi ciclobutadiena, a cărei configuratie (e_g^2) este obiect de tip Jahn-Teller. Există o coordonată de distorsie care conduce la scăderea e-nergiei electronice prin ridicarea degenerescenţei orbitale. In acest caz distorsia constă alternativ in scurtarea şi lungirea distantelor C-C în jurul ciclului butadienic.[22] În figura 1.8a, se poate observa cum nivele de energie se schimbă către o 'dimerizare'.

Pentru cazul simplu al unor poliacetilene aflate într-o geometrie în care toate distanţele C-C sînt egale, colecţia orbitalelor p_π ar descrie o bandă electronică π semiocupată. Nu există în acest caz o separare energetică HOMO-LUMO. Odată cu distorsia delocalizare-localizare ce are loc la scăderea energiei orbitale se deschide o separare HOMO-LUMO (banda interzisă în limbajul stării solide) ridicîndu-se astfel degenerescenţa. Pentru poliacetilene, banda interzisă ce apare în structurile distorsate este de ~2eV, iar diferenţa în lungimea de legătură este 0.06Å, mult mai mică decît diferenţele dintre lungimile standard de legătură simplă şi dublă.[23] Distorsiunea prezentată de poliacetilene reprezintă analogul stării solide a unei distorsii Jahn-Teller. Analogul de bandă al unei distorsii moleculare de tip Jahn-Teller poartă numele de *distorsie Peierls.*

Sistemele poliacetilenice sînt invocate aici ca model analog mecanismelor donor-acceptor din sisteme coordinative şi metal-organice, dar în acelaşi timp ele sînt interesate în sine, premiul Nobel în anul 2000 decernîndu-se pentru polimeri conductori (poliacetilene şi compusi relationaţi). Conductivitatea este promovată prin oxidarea parţială (doparea) lanţului polimeric. Cum ideologia chimiei supramoleculare şterge unele graniţe dintre chimia organică, anorganică şi coordinativă, căutarea proprietăţilor speciale, în mod ideal, nu se opreşte dacă am ajuns dincolo de chimia coordinativă tradiţională.

[21] D. K. Rittenberg, K. Sugiura,Y. Sakata, I. A Guzei, A. L. Rheingold, J. S. Miller, *Chem. Eur. J.*, *5*, 1874 (1999).

[22] J. A. Jafri, M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.*, *100*, 5012 (1978).

[23] M. Kertesz, *Adv. Quantum Chem.*, *15*, 161 (1982).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mecanismul tranziţiilor conductor-izolator este acelaşi în cazul materialelor plastice conductoare, reţelelor fosforului şi în sisteme coordinative sau oxidice ale metalelor tranziţionale. Un tablou sinoptic al acestei probleme este desfăşurat în figura 1.8.

Un analog anorganic, tridimensional, al poliacetilenei distorsionată alternant este fosforul roşu. Acesta are două forme: retea ortorombică în care contactele covalente (ale P trivalent) sînt la 2.22 şi 2.28 Å. Devine fosfor negru la presiunea de 128 kBar metalic, cubic, în care fiecare atom P are contacte la 2.377 Å cu şase vecini. Ne confruntăm aici ca mecanism cu un efect vibronic de bandă[24] şi drept consecinţe două proprietăţi speciale: tranziţia izolator –conductor şi termocromismul sau piezocromismul (modificarea culorii cu temperatura şi presiunea).

Localizarea vs. delocalizare, ca mecanism al relaţiei izolator vs. conductor este întîlnită şi intens studiată în multe sisteme cu platină, în care stări de oxidare formale (3+) sau (2.5+) sînt de fapt rolul unei compoziţii în Pt(II):Pt(IV)=1:1 sau 2:1, MMX.[25] Persistenta stării formei de oxidare (3+), alături de (2+) în sistemele MMX este consecinţa localizării parţiale a valenţei mixte, starea (3+) fiind de fapt un cuplu (II)-(IV) rămas delocalizat. Structura de lanţuri a exemplului $Pt_2(dta)_4I$. (dta=$CH_3CS_2^-$, ditioacetat) şi tipurile de localizare-delocalizare în sisteme MX şi MMX sînt ilustrate în figura 1.9.

$Pt_2(dta)_4I$ este conductor metalic la temperatura camerei. La 300 K suferă o tranziţie metal-semiconductor, de la valenţa delocalizată (2.5) la ordonarea de tip $I\text{-}Pt^{2+}\text{-}Pt^{3+}$ $I\text{-}Pt^{2+}\text{-}Pt^{3+}$ $I\text{-}Pt^{2+}\text{-}Pt^{3+}$. Sub 80 K are loc reordonarea: $I\text{-}Pt^{2+}\text{-}Pt^{3+}$ $I\text{-}Pt^{3+}\text{-}Pt^{2+}$ $I\text{-}Pt^{2+}\text{-}Pt^{3+}$.

Asemenea sisteme se investighează intens sub paradigma nanotehnologiilor drept sîrme moleculare: molecule unidimensionale capabile să schimbe electroni între extreme prin intermediul punţii, şi între extreme şi mediul inconjurător. Capetele redox active pot fi de genul perechilor de valenţă mixtă. Transferul de sarcină între capetele lanţurilor poate fi controlat şi pus în evidenţă prin voltametrie ciclică.

[24] A. Pellegatti, J. P. Malrieu, *Phys. Rev. B*, *46*, 9946 (1992).
[25] H. Kitagawa, T. Mitani, *Coord. Chem. Rev.*, *190*, 1169 (1999).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

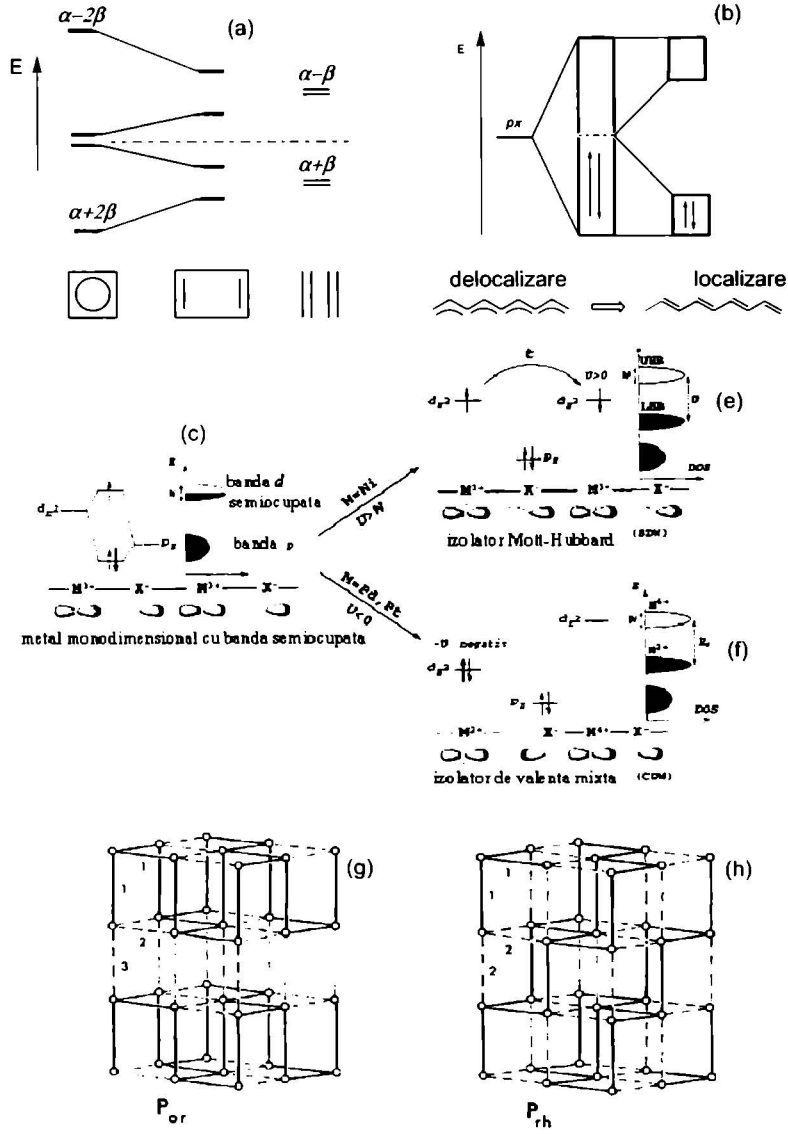


Figura 1.8: Modele şi cazuri de bistabilitate a regimului covalenţei. a) localizare vs. delocalizare în ciclobutadienă; b) distorsiunea Peierls în poliacetilenă; c) polimer coordinativ conductor cu valenţă mixtă delocalizată d) polimer coordinativ izolator prin mecanism de interacţie antiferomagnetică (SDW-spin density wave) f) polimer coordinativ izolator prin localizarea valenţei mixte (CDW-charge density wave) alias prin efect Peierls. e), f) forme alotropice ale fosforului, ortorombic şi rombic, prezentate ca rezultatul unui efect Peierls tridimensional în raport cu forma cubică a fosforului metalic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

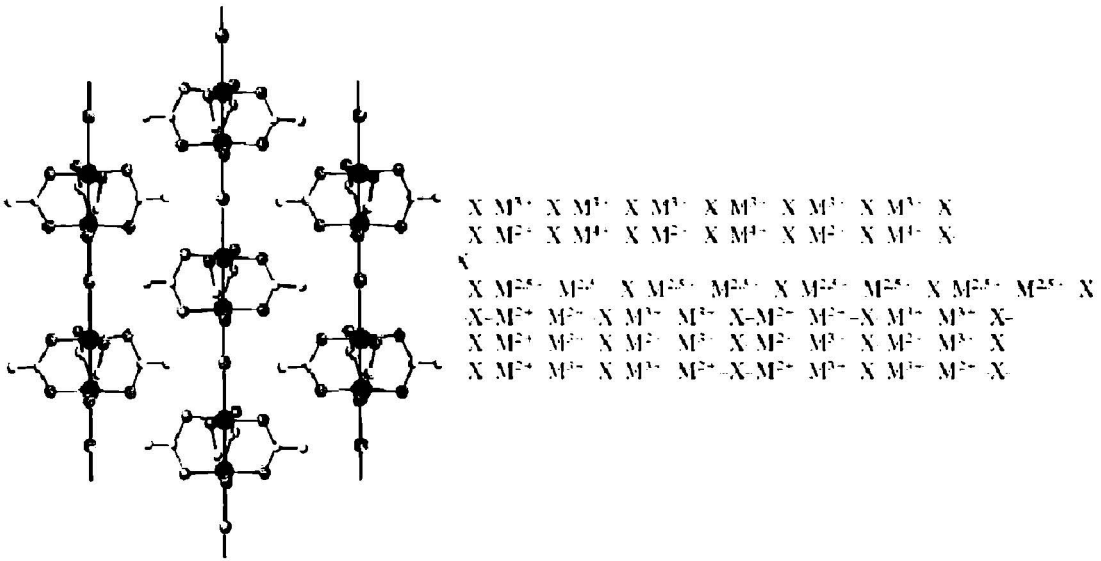


Figura 1.9: Structura $Pt_2(dta)_4I$. (dta=$CH_3CS_2^-$, ditioacetat) şi tipurile de localizare-delocalizare în sisteme MX şi MMX.

1.10 Imbricarea efectelor de localizare-delocalizare şi cuplajului magnetic.

Contribuţia chimiei coordinative în varietatea de probleme legate cu variate tranziţii de fază în sisteme donor-acceptor şi/sau conductor-izolator extinse este de a oferi nu atît materiale direct utilizabile, cît modele şi paradigme, selectate din producţia curentă de compuşi noi şi identificate ca prototipuri ale relaţiei structură-proprietăţi. Chimia polinuclearilor de valenţă mixtă oferă cazuri izolate la nivel oligo-nuclear ale balanţei localizare-delocalizare. Controlul acestor efecte este o problemă a detaliilor structurale fine. De exemplu, faptul că sistemul $[Fe_2(\mu\text{-}OH)_3(TACN)_2]^{2+}$ (K. Wieghardt; TACN-triaza-ciclo-nonan) este delocalizat (sarcina formală pe fiecare centru fiind $Fe^{2.5+}$), în timp ce sistemul $[(phen)_2Mn^{IV}(\mu\text{-}O)_2Mn^{III}(phen)_2]^{3+}$ (J.-J. Girerd) localizat (implicînd centre Mn^{III} şi Mn^{IV} distincte), deşi în ambele cazuri natura înconjurării cu liganzi a ionilor metalici este aproape echivalentă, poate fi pusă pe seama stereochimiei liganzilor organici şi efectelor de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

interacţie a acestora cu reţeaua. Astfel, sistemul de electroni π al ligandului 1,10 fenantrolina (phen) face ca acesta să fie susceptibil la efecte de împachetare în reţea, 'captînd' un factor de simetrie care să provoace inechivalenţa chimică a centrelor, ce va fi cauza localizării valenţelor.

O proprietate importantă antrenată de fenomenul valenţei mixte delocalizate este aceea a forţării cuplajului feromagnetic.Fenomenul apare ca foarte preţios pentru strategiile de sinteza a magneţilor moleculari, unde obţinerea unui cuplaj feromagnetic este un scop în sine. In cazul de faţă, fenomenul implicat se numeşte dublu schimb şi o explicaţie foarte simplistă poate fi formulată astfel: pentru a avea loc un transfer de intervalenţă prin intermediul unei punţi între doi centri metalici cu valenţe diferite, trebuie ca puntea să primească un electron de la centrul metalic cu valenţă mică într-un orbital şi să cedeze un electron celuilalt centru dintr-un alt orbital. Acest proces nu suferă de interdicţie de spin dacă electronul plecat de pe un centru are acelaşi spin cu cel sosit pe celălalt. In neglijarea cuplarii spin-orbită nici un alt efect intern nu poate sprijini schimbarea spinului electronic. In acelaşi timp, electronului, atît la 'plecarea' de pe un centru, cît şi la 'sosire', îi este convenabil să se afle într-o dispoziţie paralelă cu electronii de pe fiecare centru, aşa încît transferul de intervalenţă forţează ca întreg grupul de electroni ai unui centru să fie dispuşi paraleli faţă de spinii celuilalt centru, obţinîndu-se astfel un cuplaj feromagnetic.

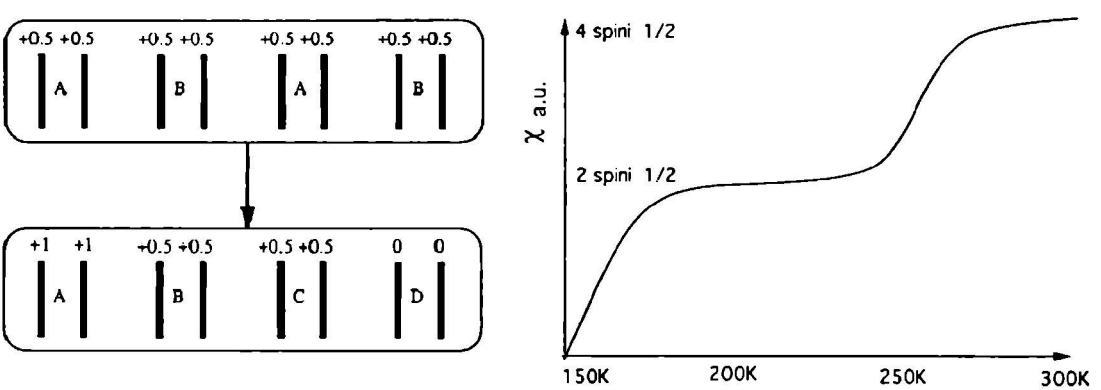


Figura 1.10: Schema tranziţiei de fază prin mecanismul suprapunerii polarizării de spin şi asimetrizării situsurilor cristaline în sisteme donor-acceptor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Fără a detalia în sens chimic (este vorba de sisteme particulare donor-acceptor realizate cu derivaţi de TTF şi tetracianometalaţi, e.g.$[Ni(III)(CN)_4]^-$).[26]

Sugerăm a urmari în figura 1.10 un alt mecanism particular în care inechivalenţa speciilor dobîndită prin asimetrizări de speţa efectului Peierls, atrage după sine redistribuirea alternanţei de spin şi cauzează tranziţii magnetice de fază într-o reţea cuplată de spin. Modul în care proprietăţile chimice, optice şi magnetice se pot interpenetra reciproc pornind de la ariile separate ale chimiei valenţei mixte, sistemelor cu tranziţie sau cuplaj de spin, al celor fotocrome, este imens şi variat, creînd pe drept cuvînt o problematică ce poate fi numită, în general, a proprietăţilor speciale.

În acest capitol introductiv am grupat o parte din fenomenele care vor fi desfăşurate mai pe larg în cele ce urmează, precum şi unele ce merită menţionate dar nu a mai rămas aici loc pentru dezvoltarea lor, lăsînd cititorului interesat sarcina de a descoperi urmele acestor fire şi găsi noi ramificaţii ale lor în literatura generală. Deoarece lucrarea este un manual de specializare, conţinutul actual este o îngheţare mai mult sau mai puţin cristalizată a unui *corpus* dinamic ce îşi schimbă continuu forma şi accentele, în funcţie de noutăţile şi revizuirile sintetice din literatură.

[26] L. Ouahab, *Coord. Chem. Rev.*, *178 180*, 1501 (1998).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Capitolul 2

Sisteme coordinative de valenţă mixtă.

2.1 Clasificarea Robin & Day a sistemelor de valenţă mixtă.

Un exemplu de bistabilitate structurală corespunde tranziţiilor între starea localizată şi delocalizată a valenţei mixte. Starea delocalizată corespunde structurii de simetrie maximă, localizarea fiind asociată unei distorsiuni în raport cu aceasta. Pentru încadrarea chimică a problemei apelăm la clasificarea Robin& Day a sistemelor de valenţă mixtă:[1]

- **-tipul I**: sisteme în care centrele au stările de oxidare net diferenţiate, astfel încît proprietăţile globale (optice, redox) se prezintă ca însumarea celor ale unor sisteme coordinative purtînd independent aceleaşi stări de oxidare, în înconjurări comparabile şi separate chimic. (e.g. Pb_3O_4, Sb_2O_4)

- **-tipul II**: sistemele prezintă centre cu stări de oxidare diferenţiate cristalografic, dar proprietătile lor sînt diferite de cele prezentate de cromoforii ideal separaţi, în stările respective; aceasta corespunde unei perturbări mutuale a centrelor cu valenţă diferenţiată. (e.g. albastrul de Prusia, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3.4H_2O$)

[1] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Radiochem. 10*, 247 (1967).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- **-tipul III**: identitatea stărilor de oxidare este pierdută avînd loc o delocalizare astfel încît centrele se pot descrie ca suferind de o mediere a stării de oxidare (e.g. bronzuri metalice Na_xWO_3, cubani cu schelet Fe_4S_4 din enzimele ferredoxinice).

Bistabilitarea are loc atunci cînd, în funcţie de un parametru exterior (cel mai frecvent temperatură) sistemul poate fi baleiat între clasa II şi clasa III a sistematizării Robin & Day.

2.2 Modele ale stărilor de valenţă mixtă în combinaţii complexe oligonucleare

Valenţa mixtă reprezintă o situaţie în care mişcarea electronilor (a electronului itinerant) este cuplată cu mişcarea nucleelor (cu deformaţiile legate de schimbarea stării de oxidare pe sferele coordinative). Avem de a face cu o aşa numitele efecte vibronic, a cărui etimologie sugerează fenomenul fizic al cuplajului *vibraţional-electronic*. Modelul Piepho-Kraus-Schatz (*PKS*) descrie într-o formă euristică resorturile electronice ale manifestărilor valenţei mixte, o formă adaptată a acestuia fiind prezentată în continuare.[2]

Să luăm o situatie generală a dimerului homo-metalic simetric [L_lM-X-ML_l] a cărui numărătoare a electronilor provenind de pe centrele metalice corespunde aceleia în care un centru se află în starea de oxidare m, iar celălalt în starea n.[3] Pentru a distinge formal centrele, le notăm prin A şi B. Sistemul realizează o geometrie simetrică în cazul valenţei delocalizate, mediate, $\left[L_1 M_A^{(m+n)/2} - X - M_B^{(m+n)/2} L_1\right]$. Aceasta se va lua drept geometrie de referinţă (indiferent dacă în final va apărea drept stare stabilă sau din contră, metastabilă). Transformarea geometrică acompaniind localizarea valenţei în cele două forme echivalente, $[L_l M_A^m - X - M_B^n L_l]$ şi $[L_l M_A^n - X - M_B^m L_l]$ va fi privită ca avînd loc în direcţii opuse, $\pm Q$ de-a lungul unei coordonate normale (de vibraţie). Mai precis, aceasta este apropiată şi formal identică unei combinări în anti-fază, Q_-, a modurilor de expansiune-contraţie izotropă

[2] S. B. Piepho, E. R. Krausz, P. N. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.*, *100*, 2996 (1978).

[3] Pentru metalele tranziţionale d, stările de oxidare diferă de regulă printr-o unitate (e.g. Fe(II) vs Fe(III), Mn(III) vs. Mn(IV), Cu(I) vs Cu(II) etc), în timp ce la metalele din blocul p, diferenţa e de doi electroni (e.g. Pb(II) vs. Pb(IV), Sb(III) vs. Sb(V)).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

("*breathing mode*") a sferei coordinative pe cele două centre. Combinaţia în fază, Q_+, nu prezintă interes direct în problema de faţă. Avem deci notaţiile,

$$\begin{aligned} Q \equiv Q_- &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q_A - q_B) \\ Q_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q_A + q_B) \end{aligned} \tag{2.1}$$

unde q_A şi q_B reprezintă modurile "breathing" ce acompaniază schimbarea stării de oxidare pe fiecare unitate coordinativă. De regulă creşterea numărului de oxidare rezultă în scurtarea distanţelor metal-ligand ca urmare a întăririi legăturii prin factorii de cîmp cristalin şi de polarizare a ligandului, acest argument oferind o predicţie calitativă a coordonatei Q. O schemă a relaţiei localizare-delocalizare prin distorsiunile , $\pm Q$ se vede mai jos.

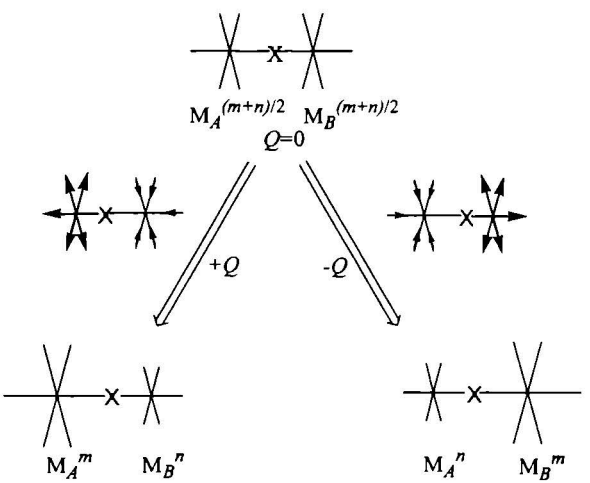


Figura 2.1: Valenţă delocalizată vs. localizată, respectiv, structură moleculară simetrică vs. asimetrizată.

Stările electronice se pot descrie în spiritul formulărilor Valence Bond (VB) ca o suprapunere simetrică şi asimetrică a funcţiilor produs a centrelor în starile de oxidare diferenţiate:

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_A \{m\} \psi_B \{n\} + \psi_A \{n\} \psi_B \{m\} \right); \tag{2.2}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_A\{m\}\,\psi_B\{n\} - \psi_A\{n\}\,\psi_B\{m\}\right) \tag{2.3}$$

În această formă valenţa pură localizată în [$L_l M_A{}^m$-X-$M_B{}^n L_l$] rezultă din combinarea:

$$\psi_A\{m\}\,\varphi_B\{n\} = (\Psi_+ + \Psi_-)/\sqrt{2}, \tag{2.4}$$

iar situaţia opusă, [$L_l M_a{}^m$-X-$M_b{}^n L_l$],ca

$$\psi_A\{n\}\,\varphi_B\{m\} = (\Psi_+ - \Psi_-)/\sqrt{2}. \tag{2.5}$$

În sens general, fiecare situaţie a sistemului se descrie ca o anumită combinaţie a celor două stări. Amestecul stărilor de oxidare se poate exprima ca funcţie directă de coordonata normală ce corespunde asimetrizării geometrice. Procedăm astfel la o descriere vibronică a structurii electronice (dincolo de aproximaţia Born-Oppenheimer, a nucleelor fixe). Într-un punct oarecare al coordonatei de asimetrizare $Q \equiv Q_-$, sistemul însuşi şi-a pierdut simetria iniţială şi stările Ψ_+, Ψ_- (având simetrii diferite şi neinteracţionînd în punctul de referinţă Q=0) capătă aceeaşi simetrie în dimerul distorsionat şi încep să intre în interacţie. În forma cea mai generală cele două stări posibile în acest model, se descriu ca soluţiile matricii de interacţie în care elementul nediagonal este proporţional cu deplasarea Q şi aşa numită constantă vibronică de ordinul I, V.

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2}K_+ \cdot Q^2 & V \cdot Q \\ V \cdot Q & \frac{1}{2}K_- \cdot Q^2 - \Delta - E \end{pmatrix} \tag{2.6}$$

Constanta vibronică are semnificaţia derivatei energiei de interacţie între stări:

$$V = < \Psi_+ | \frac{d\vec{H}(Q)}{dQ} | \Psi_- > \tag{2.7}$$

În poziţiile diagonale apar constantele de forţă ale stărilor, în absenţa interacţiei lor reciproce:

$$\begin{aligned} K_+ &= < \Psi_+ | \frac{d^2\vec{H}(Q)}{dQ^2} | \Psi_+ > \\ K_- &= < \Psi_- | \frac{d^2\vec{H}(Q)}{dQ^2} | \Psi_- > \end{aligned} \tag{2.8}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În general aceste constante de forţă sînt diferite, dar comparabile, avînd valorile de ordinul constantei de forţă a modului de "respiraţie" a unităţii complexe ML_lX luate separat şi mediate pe stările de valenţă. De aceea, vom considera un model simplificat în care impunem $K_+=K_-=K$. Nu este imposibil a lucra cu cele două mărimi, K_+şi K_-, dar simplificarea propusă aduce mai multă transparenţă, fără a pierde esenţa modelului. Ajungem în cele din urmă la forma determinant a următoarei ecuaţii seculare:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}KQ^2 - E & V \cdot Q \\ V \cdot Q & \frac{1}{2}KQ^2 + \Delta - E \end{vmatrix} = 0 \tag{2.9}$$

Parametrul Δ este proportional cu tăria interactiei între cei doi centri metalici, K este in relaţie cu tăria medie a cîmpului liganzilor iar V este oarecum o măsură a sensibilităţii cîmpului liganzilor la modificarea geometriei. Modelul devine o ecuaţie de gradul II cu soluţiile. [4]

$$E_{\pm}(Q) = \frac{1}{2}\left(\Delta + KQ^2 \mp \sqrt{\Delta^2 + 4V^2Q^2}\right). \tag{2.10}$$

Ca funcţie de coordonata Q (de tranziţie de la localizare la delocalizarea valenţei), avem energiile unei curbe inferioare de energie potenţială $E_+(Q)$, (provenind preponderent din funcţia simetrică, Ψ_+, mai ales în jurul Q=0) privită ca starea fundamentală a sistemului în interacţie şi a unei curbe superioare cu semnificaţie de stare excitată. Privind soluţiile în aproximaţia perturbaţiei de ordinul II, dezvoltarea în serie Taylor la valori mici ale Q, (în preajma punctului Q=0), cînd se respectă condiţia $VQ << \Delta$, starea fundamentală se poate aproxima prin forma pătratică:[5]

$$E_+(Q) \approx \frac{1}{2}\left(K - \frac{2V^2}{\Delta}\right)Q^2 + ... \tag{2.11}$$

Putem vedea aici condiţia ca sistemul să fie stabil în starea simetrică (delocalizată) prin realizarea curburii pozitive, $K > 2V^2/\Delta$. Contrar, sistemul este instabil în acest punct cînddobîndeste curbură negativă, alias$K < 2V^2/\Delta$.Făcînd dihotomia curburii totale într-o parte nevibronică K şi cea vibronică -$2V^2/\Delta$, se poate că prima este funciar pozitivă (cu semnificaţia constante de forţă de tip "*breathing mode*") iar a două totdeauna negativă.

[4] Ecuaţia este: $E^2 - E(\Delta + 2KQ^2) + K^2Q^4/4 + \Delta \cdot KQ^2/2 - V^2Q^2 = 0$

[5] Se obţine aplicînd transformarea $\sqrt{\Delta^2 + 4V^2Q^2} = \Delta\sqrt{1 + 4V^2Q^2/\Delta^2} \approx \Delta(1 + 2V^2Q^2/\Delta^2) = \Delta + 2V^2Q^2/\Delta$, bazată pe dezvoltarea în serie $\sqrt{1+x} \approx 1 + x/2 + ...$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

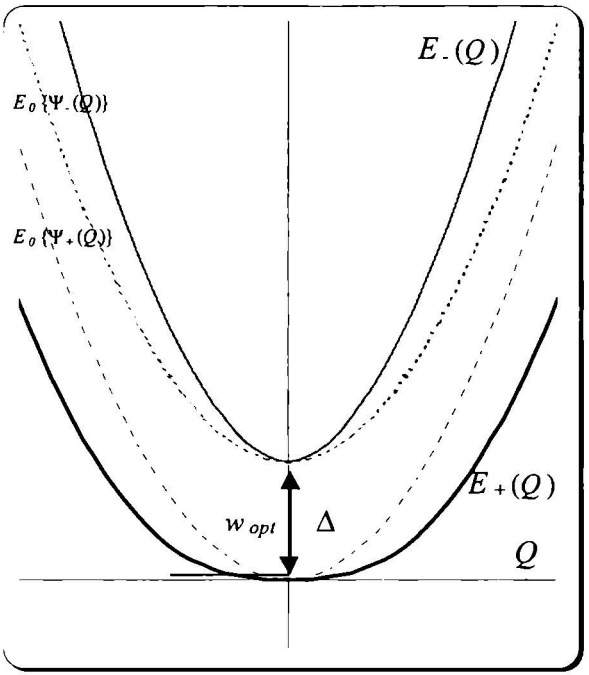


Figura 2.2: Energia stărilor de valenţă , funcţie de coordonata de asimetrizare pentru un complex de tipul III.

Aici putem relaţiona clasificarea Robin & Day de parametrii modelului. Anume:

- **-tipul III**, corespunde situaţiei $K > 2V^2/\Delta$, în care stabilitatea conferită de curbura pozitivă cuprinsă în constanta de forţă K nu poate fi depăşită de partea vibronică, fie datorită unui cuplaj V prea mic, fie datorită unei separări Δ mari. Sistemul este stabil atunci în forma simetrică descrisă de medierea stărilor de valenţă în forma configuraţiei electronice Ψ_+. Tranziţia optică este însăşi separarea între stări la Q=0, $w_{opt} = \Delta$.

- **-tipul II.** Este sistemul în care bistabilitatea poate apărea. Curba inferioară are două minime. Stabilizarea sistemului de valenţă disproporţionată corespunde minimului energetic atins la coordonatele Q_{min}

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ale stării fundamentale[6]

$$Q_{\min} = \pm\sqrt{\frac{V^2}{K^2} - \frac{\Delta^2}{4V^2}}. \tag{2.12}$$

Din punctele de minim, diferenţa între energia stării excitate şi a celei fundamentale corespunde tranziţiei optice de intervalenţă. Aceasta se obţine în model ca:

$$w_{opt} = E_-(Q_{\min}) - E_+(Q_{\min}) = 2\frac{V^2}{K} \tag{2.13}$$

Bariera termică, anume pragul întîlnit de-a lungul funcţiei de energie potenţială între cele două minime este:

$$w_{term} = E_+(Q_{\min}) = -\frac{\Delta}{2} + \frac{(\Delta^2 K^2 + 4V^4)}{8KV^2} \tag{2.14}$$

Pentru o tranziţie localizare-delocalizare condusă de temperatură, acesta trebuie să se fie de ordinul cantităţii termodinamice kT.

Prezenta cuplajului vibronic crează o interacţie de configuratie ce are ca efect "*respingerea*" curbelor de energie potenţială, aşa încît curbura în punctul Q=0 al stării minime scade iar a cea stării excitate creşte, aşa cum se vede în figura alăturată, liniile punctate desemnînd oscilatorii armonici echivalenţi, necuplaţi vibronic.

- **-tipul I**, corespunde situaţiei

$K << 2V^2/\Delta$; în acest caz interacţia vibronică este foarte mare, iar curbura negativă în geometria simetrică atît de acută încît sistemul e imposibil de realizat în forma valenţei delocalizate. Matematic se obţine trecînd la limita $\Delta \to 0$ elementele discutate la tipul II. Valori mici ale Δ corespund direct interactiei reduse între centrele metalice.

Sistemul tinde spre doi oscilatori clasici independenţi, centraţi în minimele.

[6]Se obţine din condiţia: $\frac{dE_+(Q)}{dQ} = 0$, adică $\frac{d}{dQ}\left(\Delta + KQ^2 - \sqrt{\Delta^2 + 4V^2Q^2}\right) = 0 \Rightarrow \sqrt{\Delta^2 + 4V^2Q^2} = 2V^2/K$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

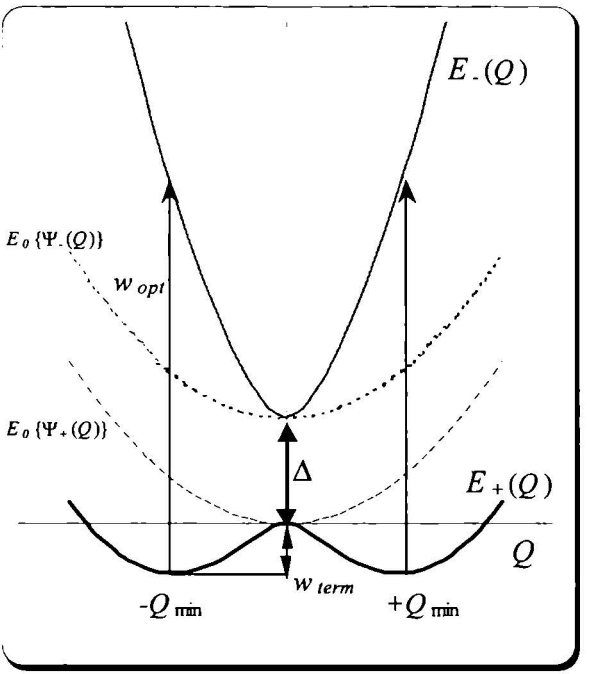


Figura 2.3: Energia stărilor de valenţă , funcţie de coordonata de asimetrizare pentru un complex de tipul II.

$$Q_{\min} \approx \pm \frac{V}{K}. \tag{2.15}$$

şi de constanta de forţă K, ce se intesectează în Q=0. Acestea corespund centrelor A şi B lipsite de interacţie.Modelul descris mai coincide în forma matematică efectelor *pseudo* Jahn-Teller de tip (A+B)⊗b, sau $(A_g+A_u)\otimes a_u$, dacă se transcrie indicele + din tratarea actuală stării simetrice (A) şi – celei asimetrice, în notaţia generală $(\Psi_+ + \Psi_-)\otimes Q_-$. Dealtfel distorsiunea legată de disproporţionarea valenţei mixte este de fapt un efect *pseudo* Jahn-Teller.

În tratamentul de mai sus, stările Ψ_+ şi Ψ_- sînt privite ca stări polielectronice, relaţia cu configuraţiile orbitale nefiind precizată concret. Un plus de transparenţă se obţine utilizînd parametrii citaţi în literatură drept "*constatele vibronice orbitale ale lui Bersuker*". Definirea acestora exploatează faptul că interacţia dependentă cuplajul cu coordonatele normale de distorsiune este de natură monoelectronică (provenind din atracţia electroni-nuclee),

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

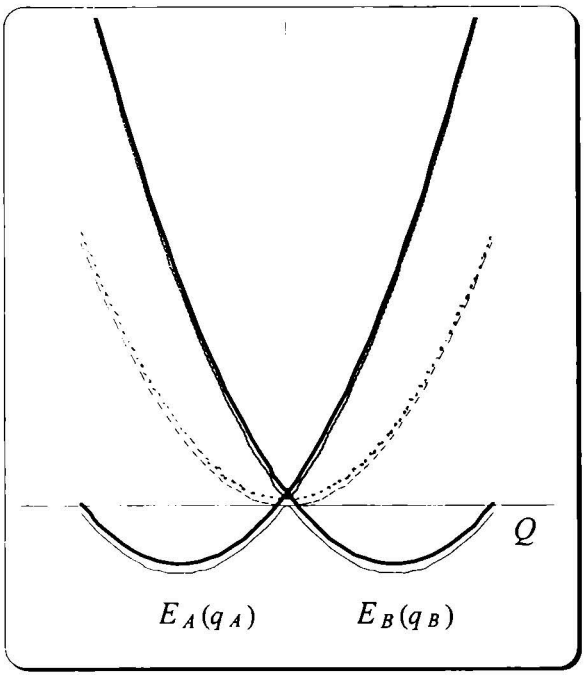


Figura 2.4: Energia stărilor de valenţă , funcţie de coordonata de asimetrizare pentru un complex de tipul I.

asimilîndu-se natural în conceptele orbitale ce au natură monoelectronică efectivă. Deocamdată nu intrăm în detaliile acestui tip de modelare.

Ne limităm la o exemplificare calitativă pe sistemul Creutz-Taube, $[Ru^{2.5}(NH_3)_5(Pyz)Ru^{2.5}(NH_3)_5]^{5+}$,un sistem de clasă III după schema Robin & Day.

Figura 2.5: Ionul Creutz-Taube; de la stinga la dreapta, orbitalele, *homo* b_{3g}, *lumo* b_{3u},si coordinata de asimetrizare a valentei mixte $Q_{B_{1u}}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Coordonata legată de variaţia diferenţială a stării de oxidare pe un centru se intuieşte folosind următoarele informaţii:

i) distanţa Ru-N(Pyz) în $[Ru^{III}(NH_3)_5(Pyz)]^{3+}$ este cu 0.07 Å mai mică decît în $[Ru^{II}(NH_3)_5(Pyz)]^{2+}$.

ii) distanţa Ru-NH_3 în $[Ru^{III}(NH_3)_6]^{3+}$ este cu 0.04 Å mai mică decît în $[Ru^{II}(NH_3)_6]^{2+}$.

Coordonata Q are simetria B_{1u}. Interacţia stării fundamentale cu cea excitată poate fi privită euristic ca tranziţia *homo→lumo* a cărei produs direct are simetria coordonatei Q: $b_{3g}\otimes b_{3u}=b_{1u}$. În realitate, participă la cuplaj multe cupluri de orbitale ocupate-neocupate, (înafara celor de frontieră), care dau aceeaşi simetrie produs: $a_g\rightarrow b_{1u}$, $b_{1u}\rightarrow a_g$, $a_u\rightarrow b_{1g}$, $b_{1g}\rightarrow a_u$, $b_{2g}\rightarrow b_{2u}$, $b_{2u}\rightarrow b_{2g}$, $b_{3g}\rightarrow b_{3u}$, $b_{3u}\rightarrow b_{3g}$.

Sistemul Creutz-Taube prezintă o bandă asimetrică de transfer de sarcină de intervalenţă (*IVCT*) în infraroşul apropiat, la 150070 nm, în mai mulţi solvenţi. Este în mod cert un sistem de clasă III, centrele fiind echivalente şi în scala de timp 10^{-13} s a spectroscopiei vibraţionale.

În funcţie de ligand, sisteme analoge ruteniului pot fi de clasă II sau III. Ceea ce face distincţia între cele două tipuri este sensibilitatea la solvent şi temperatură a poziţiei tranziţiei de intervalenţă pentru tipul II, sistemele de clasă II fiind relativ independente de acest factor. Fenomenul are loc prin intermediul dependenţei de geometrie a tranziţiei în sistemele de clasă II, geometria fiind la rîndul ei influenţată de factori externi. Pentru clasa III forma simetrică are o rigiditatea relativă iar tranziţia de intervalenţă este independentă de coordonata de asimetrizare.

Sistemele homotrinucleare de valenţă mixtă sînt analoge cazul (A+E)⊗e al efectului *pseudo* Jahn-Teller. Matricea generală a interacţiei vibronice în asemenea probleme este:

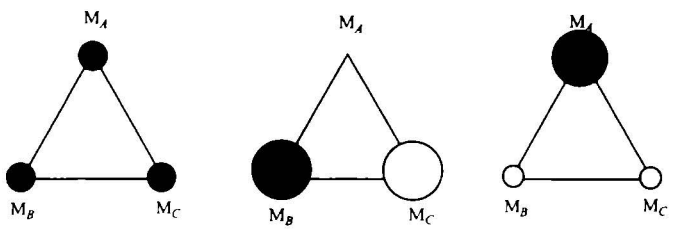
$$\begin{vmatrix} H_{XX}-E & H_{XY} & H_{XA} \\ H_{YX} & H_{YY}-E & H_{YA} \\ H_{AX} & H_{AY} & H_{AA}-E \end{vmatrix} = 0 \qquad (2.16)$$

In acest caz, elementele de matrice între componentele stării E sînt cele ale efectului Jahn-Teller E⊗e, ce pot fi luate în limita liniară. Folosindu-ne de simetrie şi considerînd că valenţa mixtă constă într-un electron itinerant (cum e în cazul acetaţilor bazici de fier sau mangan), a cărui prezenţă pe centrele A, B, C o notăm ca funcţiile de undă |A>, |B> şi |C> putem constitui următoarele combinaţii simetrizate ale funcţiei de undă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\begin{aligned}\Psi_A &= \tfrac{1}{\sqrt{3}}\left(|A\rangle + |B\rangle + |C\rangle\right)\\ \Psi_X &= \tfrac{1}{\sqrt{3}}\left(|B\rangle - |C\rangle\right)\\ \Psi_Y &= \sqrt{\tfrac{2}{3}}\,|A\rangle - \tfrac{1}{\sqrt{6}}\left(|B\rangle + |C\rangle\right)\end{aligned} \tag{2.17}$$

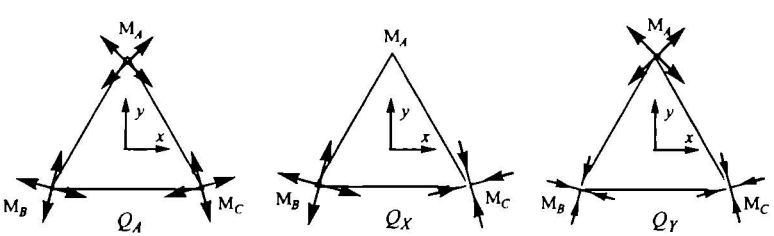
Perechea X şi Y formează o un termen E degenerat. Aceste stări se pot fi



Simetria distorsiunilor asociate cu stările electronice se împarte de asemeni într-un termen A, total simetric (neinteresant calitativ) şi o pereche E (Qx şi Qy) ce descrie posbilităţile de asimetrizare. Calitativ se poate spune că stabilizarea unei stări de tip Ψ_X atrage după sine distorsiune în sensul $\pm Q_X$. Sistemul delocalizat e stabil în funcţia Ψ_A. Notînd prin q_A, q_B, q_C vibraţiile "*breathing*" pe cele trei centre, deformatiile simetrizate sînt:

$$\begin{aligned}Q_A &= \tfrac{1}{\sqrt{3}}\left(q_A + q_B + q_C\right)\\ Q_X &= \tfrac{1}{\sqrt{3}}\left(q_B - q_C\right)\\ Q_Y &= \sqrt{\tfrac{2}{3}}q_A - \tfrac{1}{\sqrt{6}}\left(q_B + q_C\right)\end{aligned} \tag{2.18}$$

figurate calitativ ca:



Deoarece e cunoscut că partea datorată efectului Jahn-Teller liniar are simetrie axială faţă de cele două coordonate nucleare, acesta singur nu poate determina alte detalii de simetrie decit o serie infinită de minime dispuse

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

circular în planul coordonatelor *e*. Pe de altă parte şi *pseudo*-efectul separat de efectul Jahn-Teller crează simetrie circulară a suprafeţei de energie. In prezenţa combinată a efectului Jahn-Teller şi *pseudo*-Jahn-Teller se obţin trei minime echivalente, corespunzătoare distorsiunilor legate de localizarea electronului itinerant pe cîte un centru al triunghiului.

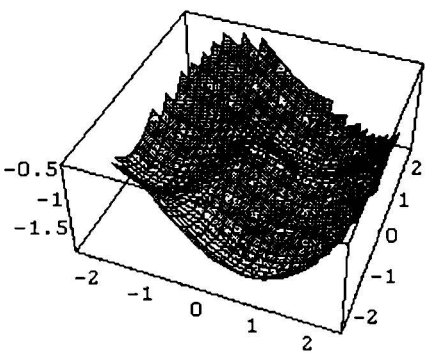


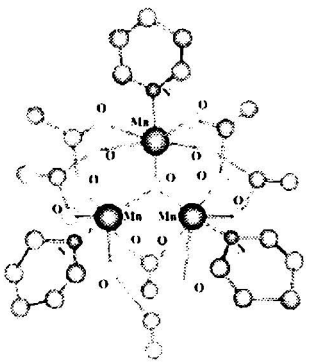
Figura 2.6: Suprafata de energie potentiala minima a efectului $(A_1+E)\otimes e$ coresüunzind delocalizarii in sisteme de valenta trimere cu simetrie trigonala (valorile numerice sînt arbitrare)

Carboxilaţii bazici de mangan cu miez $\{M_3O\}$ şi set de valenţe $Mn^{III}Mn^{II}Mn^{III}$ se prezintă ca triunghi echilateral sau isoscel în funcţie de starea de localizare a valenţelor (delocalizare, respectiv localizare) ce depinde atît de liganzi cît şi de temperatură.[7]

Sisteme trinucleare de valenta mixta ale manganului	distanţa Mn...Mn $\left(\AA\right)$
$\left[Mn^{III}Mn^{II}Mn^{III}O(OAc)_6\,(py)_3\right]\,(py)$	3.363
$\left[Mn^{III}Mn^{II}Mn^{III}O(OAc)_6\,(3-ClC_5H_4N)_3\right]$	-
$\left[Mn^{III}Mn^{II}Mn^{III}O(O_2CPh)_6\,(py)_2\,(H_2O)\right]$	3.218, 3.418, 3.396
$\left[Mn^{III}Mn^{II}Mn^{III}O(O_2CPh)_6\,(py)_3\right]\cdot 2CH_3CN$	3.284, 3.285, 3.403

[7]Dimitris P. Kessissoglou, *Coord. Chem. Rev.*, *185-186*, 837 (1999).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



În starea de valenţă îngheţată centrul Mn^{II} se distinge prin distanţe mai Mn-O mai lungi astfel încit triunghiul Mn3 este isoscel alungit, laturile $Mn^{II}...Mn^{III}$ fiind de aproximativ 3.4 Å, iar muchia $Mn^{III}...Mn^{III}$ în jur de 3.2 Å. Situaţie similară[8] prezintă şi carboxilaţii de valenţă mixtă $[Fe_2{}^{III}Fe^{II}(\mu_3\text{-O})(RCOO)_6L_3]$.

Sistemele cu inechivalenţă chimică sau provocată de mediu (în condiţiile echivalenţei chimice a centrelor) prezintă stabilizarea suplimentară a unui minim. Situaţia se modelează suficient şi intuitiv adăugînd la termenul $E_+(Q)$ (şi la $E_-(Q)$) o dependenţă lineară de forma $a \cdot Q$. Dacă acest termen linear devine mare, al doilea minim se poate pierde, rămînînd doar un umăr al curbei de energie potenţială. În acest caz sistemul va fi stabil practic doar într-o stare. La termeni lineari mici populaţia celor două stări este comparabilă, coordonata mediată termodinamic a sistemului fiind apropiată de Q=0. Aici putem observa că un efect macroscopic al tranziţie delocalizare-localizare apare doar prin efectul unui factor asimetrizator, intim legat de efectele de cooperativitate în reţea. Factorul linear poate proveni din cîmpul exercitat de celelalte molecule distorsionate, aflate în preajmă. Cooperativitatea constă în aceea că asimetria apare numai dacă ceilalţi vecini au suferit distorsia, inducînd asimetria pe molecula dată. Aceasta se manifestă prin aceea că energetic este convenabil ca toate moleculele să efectueze, ca funcţie de temperatură, tranziţia simultan. Observăm că un termen al interacţiei cooperative a tranziţiei de valenţă mixtă în dimeri simetrici este interacţia electrostatică *dipol-dipol*. Anume, sistemul simetric nu are dipol, pe cînd cel

[8](a) J. B. Vincent, H.-R. Chang, K. Folting, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc., 109*, 5703 (1987). (b) S. M. Oh, D. N. Hendrickson, K. L. Hasset, R. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc., 107*, 8009 (1985). (c) Z. J. Zhong, J.-Q. Tao, H. Li, X.-Z. You, T. C. W. Mak, *Polyhedron, 16*, 1719 (1997).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

localizat are. Ca atare, interacţia lineară este proporţională cu momentul de dipol mediu înregistrat pe reţea, care la rîndul său e proporţional cu însăşi coordonata Q, deoarece aceasta hotărăşte separarea de sarcină: $a \cdot Q. \sim \alpha \cdot Q_{mediu} \cdot Q$. În sistemul complet delocalizat (Clasa III), cîmpul mediu se anulează $Q_{mediu}=0$, pe cînd în sistemul distorsionat devine coordonata minimului molecular $Q_{mediu}= Q_{min.}$ Modul de citire al informaţiei legată de bistabilitatea localizat-delocalizat este fie optic (natura tranziţiei de intervalenţă diferă între cele două stări), ori electric (ca mediu într-un condensator), avînd în vedere diferenţierea capacităţii dielectrice în medii care conţin sau nu particule cu moment de dipol. La acestea se adaugă efectele magnetice asociate multor sisteme, bistabilitatea materialelor de acest tip avînd largi deschideri de aplicare si necesităţi de raţionalizare fundamentală.

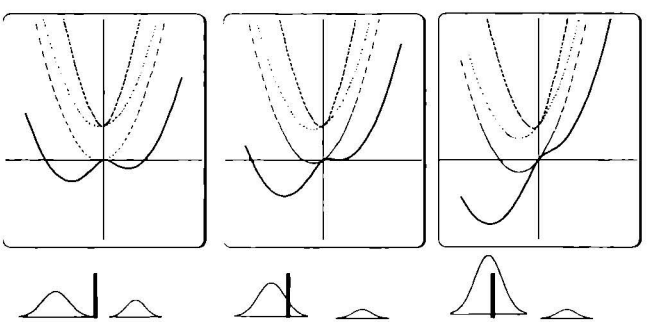


Figura 2.7: Starile energetice ale delocalizarii valentei in sisteme dimere asimetrice (in diferite grade) si curbele gaussiene corespunzind popularii termice diferentiate.

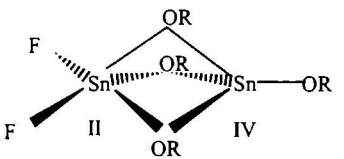
2.3 Exemple de sisteme cu valenţă mixtă.

Tipul I din clasificare Robin & Day este în principiu o idealizare extremă a tipului II. Ca exemplare chimice, mulţi candidaţi aparţin sistemelor cu metale netranziţionale de tip p. Pentru acestea practic nu există sisteme în care delocalizarea valenţei define fenomen fizic. De exemplu sărurile $K_4[MX_6]$ (M=As, Sb;X=Cl, Br) şi analogi, nu conţin metal în starea de oxidare IV ci octaedre distincte $[M^{III}X_6]^{3-}$ şi $[M^{V}X_6]^{-}$ alternînd într-o reţea de tip $K_4[PtCl_6]$. Se adaugă acestor sisteme numeroase sisteme oxidice (e.g. Pb_3O_4), halogenuri (e.g. $GaCl_2 = Ga^{I}Ga^{III}Cl_4$), etc. Sisteme tranziţionale ca Fe_3O_4 pot fi adău-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

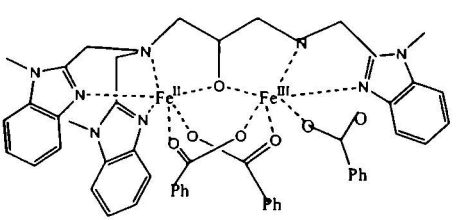
gate acestei clase, ionii fiind relativ izolaţi din punct de vedere al interacţiei de tipul intervalenţei.

■Un exemplu de sistem dimer cu valenţe izolate îl oferă sistemul $F_2Sn^{II}(\mu$-$OR)_3Sn^{IV}$-OR (R= tert- butil),



obţinut prin condensarea directă a SnF_2 cu $Sn(OR)_4$.[9] Centrul Sn(II) poate fi privit ca un octaedru distorsionat în care un colţ este ocupat de o pereche de electroni neparticipantă. Aceasta nu poate deveni itinerată, deoarece are conţinut în orbital *s*, puternic ataşat de miezul atomului purtător, sistemul neputînd da naştere delocalizării. Spectrul ^{119}Sn-RMN prezintă un semnal la –390 ppm (în raport cu referinţa Me_4Sn) care este practic identic cu semnalul Sn(IV) din $Sn(OR)_4$. Semnalul Sn(II) centrat la –670 ppm este scindat în triplet prin cuplarea cu cei doi atomi F. Spectrul Mössbauer al centrului Sn(II) (dublet datorită scindării de cuadrupol) este similar cu cel al materialului Sn_2OF_2. Semnalul Sn(IV) se diferenţiază de cel din $Sn(OR)_4$prin apariţia scindării de cuadrupol ca urmare a asimetrizării tetraedrului.

■Separarea stărilor de oxidare prin inechivalenţa indusă de un ligand polidentat asimetric apare şi în compusul:[10]



Centrul Fe(II) are înconjurare N_3O_3 iar Fe(III) N_2O_4. Atribuirea stărilor se poate face în baza distanţelor de legătură Fe-O care sînt în jurul a 2.12 Å pentru Fe(II) şi 1.97 Å pentru Fe(III). Formal, sistemul este de clasa I în

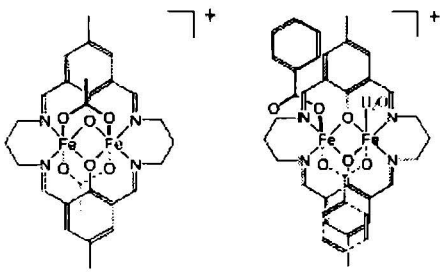
[9]D. Boegeat, B. Jousseaume, T. Toupance, G. Campet, L. Fournes, *Inorg.Chem.*, *39*, 3924 (2000).

[10]J. H. Satcher, M. W. Droege, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.*, *40*, 1454 (2001).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

schema Robin & Day deoarece valenţele sînt "arestate" în încojurările date, dar prezenţa cuplajului magnetic sugerează influenţa mutuală, aşa încît poate fi atribuit graniţei între clasele I şi II.

■Ligandul bicameral simetric (de tip Robson) notat L dă două sisteme de valenţă mixtă Fe(II)-Fe(III) în care prezenţa acetatului drept co-ligand dă un sistem simetric $[LFe_2(\mu - OAc)_2]ClO_4$ (două punţi de o parte şi de alta a planului ligandului bicameral) pe cînd analogul cu benzoat [LFe(μ-OBz)Fe(OBz)(H_2O)]ClO_4 formează doar o singură punte, celălalt anion funcţionînd monodenentat iar coordinarea e completată în partea opusă de o moleculă de apă.[11] Reprezentarea compusilor $[LFe_2(\mu - OAc)_2]^+$, $[LFe_2(\mu - OBz)(OBz)(H_2O)]^+$ se găseşte în schema de mai jos.



Primul sistem, simetric, este în mod clar delocalizat, de clasă III iar doilea apare de clasă II. Prin efectul dublului schimb asistat de fenomenul valenţei mixte, ambele sisteme au cuplaj feromagnetic. Alura curbei de energie potenţială depinde de starea de spin, evidenţiindu-se că la micşorarea progresivă a numărului de spin (i.e. în stări de spin excitate) se accentuează forma de dublu minim ce favorizează îngheţarea asimetrică a valenţei mixte.

■Sistemul anionic $[(NC)_5Fe^{2.5}(tz)Fe^{2.5}(CN)_5]^{5-}$ este un exemplu aparţinînd clasei III, conţinînd ca ligand în punte 1,2,4,5 tetrazina (tz).[12] (Analogul cu pirazină se dovedeşte instabil) Sistemul prezintă o dependenţa relativ mică de solvent şi temperatură a benzii de intervalenţă (2520 nm în acetonitril şi 2250 nm în apă, sub forma unei benzi asimetrice. Aceasta are lărgimea de 900

[11] S. M. Ostrovsky, R. Werner, K. Nag, W. Haase, *Chem. Phys. Lett.*, *320*, 295 (2000).

[12] M. Glöcke, W. Kaim, A. Klein, E. Roduner, G. Hübner, S. Zalis, J. v Slageren, F. Renz, P. Gütlich, *Inorg. Chem.*, *40*, 2256 (2001).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

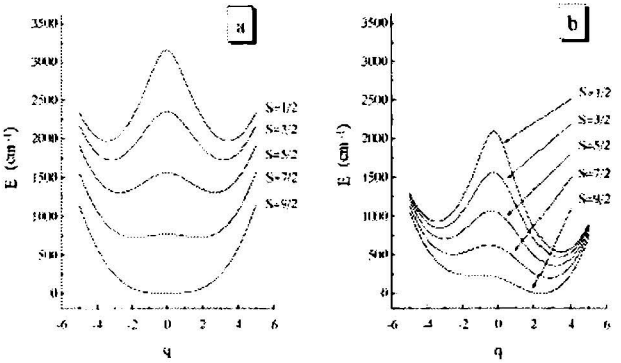
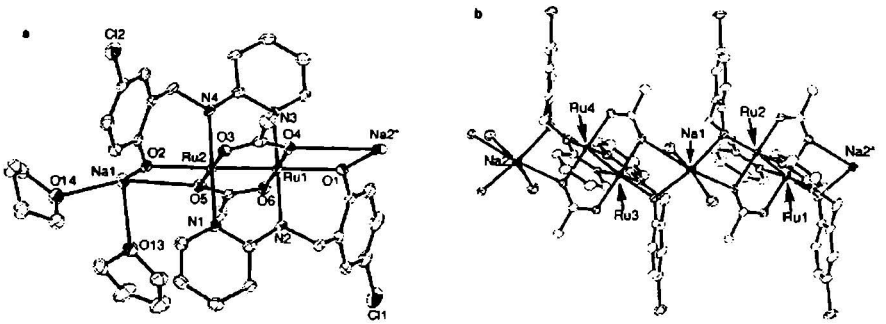


Figura 2.8: Curbele energetice ale starilor de valenta in functie de coordonata de localizare (q) si starea de spin modelata pentru dimerii Fe(III)-Fe(II) discutati mai sus.

nm mult mai îngustă decît estimarea 3200 nm obţinută prin formula numită a lui Hush $\Delta\widetilde{\nu}_{1/2} = (2310cm^{-1}\widetilde{\nu}_{max})^{1/2}$. Aceasta indică un sistem de clasă III (acordul cu estimarea Hush ar fi indicat clasa II). Spectrul Mössbauer prezintă deasemeni relativă invarianţă cu temperatura (la 100 K: δ=-0.021 mm/s ΔE_Q=2.510 mm/s ; la 4 K δ=-0.008 mm/s ΔE_Q=2.514 mm/s).

■Ligandul tridentat dianion N-(2-piridil)-2-oxi-5-clorobenzilaminato (5-Cl-salpy^{2-}) dă prin reacţia cu $Ru_2(O_2CCH_3)_4Cl$ un lanţ [–Na–O–Ru–Ru–O–], în compusul $[\{Na(THF)_2\}\{Ru_2(O_2CCH_3)_2(5\text{-}Clsalpy)_2\}]$ THF (1.THF).[13]

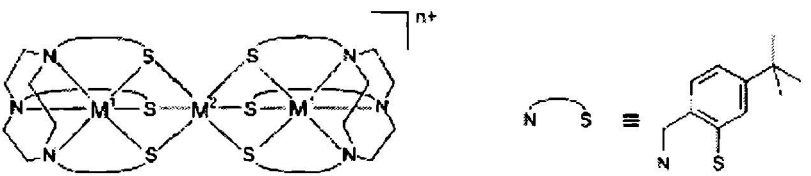


[13]H. Miyasaka, C. Kachi-Terajima, T. Ishii, M. Yamashita, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1929 (2001).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sistemul este constituit dintr-un cuplu Rh(II)-Rh(III). Între cele două centre metalice există diferenţieri cristalografice foarte mici, iar interacţia reciprocă este puternică (avînd în vedere legătura metal-metal stabilită cu distanţă Rh-Rh 2.898(5)Å) face ca sistemul să fie de clasă III. În termenii legăturii metal-metal configuraţia electronică a cuplului este: $\sigma^2\pi^4\delta^4\pi^{*3}$. Acesta este un caz în care interacţia între centrel metalice are loc direct prin intermediul legăturii metal-metal (cele mai multe cazuri presupun, de obicei, un ligand interpus între ioni).

■Serii de compuşi trinucleari cu valenţă mixtă ,$[LM1M2M1L]^{n+}$ se obţin cu ligandul L=1,4,7-tris(4-tert-butil- 2-mercapto- benzil)-1,4,7-triaza-ciclononan.[14] Sistemul $[LFeRuFeL]^{2+/3+}$ este un exemplu heterometalic izolat şi caracterizat cristalografic atît în forma cu valenţa mixtă complet delocalizată $Fe^{2.5}Ru^{III}Fe^{2.5}$ (de clasă III) cît şi sistemul $Fe^{III}Ru^{III}Fe^{III}$ (cu Fe^{III} spin minim).[15]



Chimia redox bogată a sistemului este pusă prin trei picuri în voltamograma ciclică, ale proceselor:

$$[LFeRuFeL]^{4+} \overset{-e}{\underset{+e}{\rightleftharpoons}} [LFeRuFeL]^{3+} \overset{-e}{\underset{+e}{\rightleftharpoons}} [LFeRuFeL]^{2+} \overset{-e}{\underset{+e}{\rightleftharpoons}} [LFeRuFeL]^{1+}$$

Spectrul Mössbauer indică prin valorile mai mari ale deplasării izomere şi mai mari ale scindării de cuadrupol, un caracter mai pronunţat de tip feros al compusul mixt (1) faţă de celălalt. Nu există dependenţă cu temparatura a fornei spectrului, exlcuzînd efecte dinamice de localizare-delocalizare, certificînd natura de clasă III a sistemului de valenţă mixtă. ($[FeRuFe]^{2+}$: δ=0.43 mm/s ΔE_Q=11.23 mm/s , $[FeRuFe]^{3+}$ δ=0.34 mm/s ΔE_Q= 11.83mm/s).

[14](a) T. Beissel, K.-S. Bürger, G. Voigt, K. Wieghardt, C. Butzlaff, A. X. Trautwein, *Inorg. Chem.*, *32*, 124 (1993). (b) T. Beissel, T. Glaser, F. Kesting, K. Wieghardt, B. Nuber, *Inorg.Chem.*, *35*, 3936 (1996). (c) T. Glaser, F. Kesting, T. Beissel, E. Bill. T. Weyhermüller, W. Meyer-Klaucke, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.*, *38*, 722 (1999).

[15]B. Albela, E. Bill, O. Brosch, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 139 (2000).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

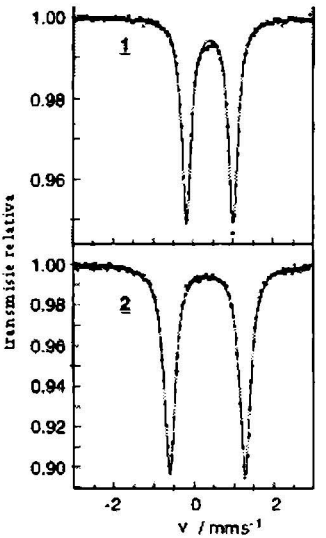


Figura 2.9: Spectrul Mössbauer a sistemului de valenţă mixtă delocalizată $[Fe^{2.5}Ru^{III}Fe^{2.5}]$ (curba 1) şi a analogului de valenţă omogenă $[Fe^{III}Ru^{III}Fe^{III}]$ (curba 2)

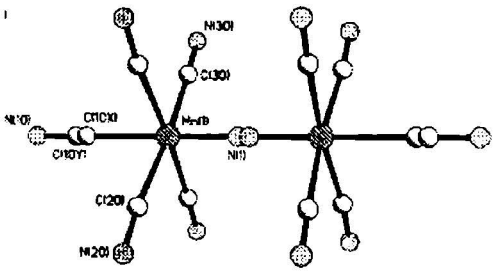
Sistemul $[LFeFeFeL]^{2+}$ [16] prezintă situaţia interesantă a delocalizării lineare, astfel încît fiecare centru are starea 2.67, în acord şi cu poziţia semnalelor de spectru Mössbauer.

■Sistemul $[(CN)_5M^V(\mu\text{-}N)Mn^{II}(CN)_5]^{6-}$, cu punte nitrido, este un caz interesant în care există o diferenţiere de trei unităţi între centrele de valenţă ale dimerului, în pofida uzanţei de o unitate manifestată în sistemele metalelor tranziţionale.[17] Se ajunge astfel la concluzia unei legături M-N scurte 1.58 Å în partea atribuită centrului Mn(V), cealaltă fiind de 1.84 Å.

[16] T. Glaser, T. Beissel, E. Bill, T. Weyhermüller, V. Schünemann,W. Meyer-Klaucke, A. X. Trautwein, K. Wieghardt, *J. Am.Chem. Soc.*, *121*, 2193 (1999).

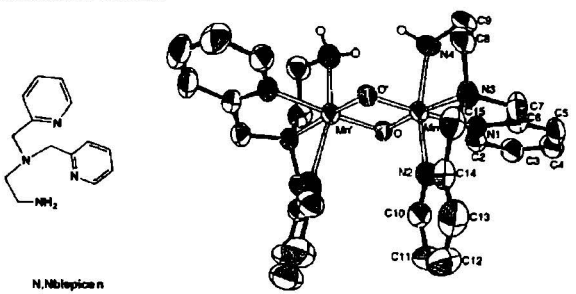
[17] J. Bendix, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, *Angew. Chem.*, *111*, 2932 (1999).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



De fapt, la o primă vedere, cristalografic sistemul apare drept centrosimetric, dar dezordonarea ce afectează structura şi evidenţele spectrale indică inechivalenţa chimică drept evidentă impunînd aplicarea unui model care idendifică dezordinea statistică. Este de notat că specia $[NMn^{V}(CN)_5]^{3-}$ este cunoscută drept diamagnetică, cu o pereche de electroni cuplată în orbital de tip d_{xy}. Ca atare, spectrul EPR cu $g_{||}$=1.96 şi $g_{\perp}$=2.18 provine de la ionul Mn(II). Scindarea hiperfină, detectabilă la temperaturi joase sub forma a şase linii, arată cuplajul cu doar un nucleu de ^{55}Mn, aceasta fiind dovada localizării valenţei. Deasemeni în spectrul electronic se recunosc benzi *d-d* şi de transfer de sarcină idendificate şi în cromoforul separat $[NMn^{V}(CN)_5]^{3-}$ alături de o foarte intensă tranziţie de intevalenţă (250 nm). Prin aceasta sistemul se atribuie clasei II.O separare supraunitară a valenţelor e raportată şi în sistemul $[V^{V}Cl_2(L)(\mu\text{-}N)V^{III}Cl_3(L)]$ (L=tetra-metil-etilendiamină)[18] unde există însă şi o diferenţă a numărului de coordinare (vezi halogenura).

■Mai departe este dat sistemul dinuclear $[Mn_2{}^{III,IV}O2(N,N\ bispicen)_2]^{3+}$, unde bispicen desemnează ligandul tetradentat N,N(-bis(2-piridilmetil)-1,2-diaminoetan.



[18]K. L. Sorensen, M. E. Lerchen, J. W. Ziller, N. M. Doherty, *Inorg.Chem.*, *31*, 2678 (1992).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Centrele au înconjurări stereochimice analoge, dar diferă prin distanţele metal ligand, mai lungi pentru Mn^{III}. Cuplajul antiferomagnetic şi semnalul EPR de 16 linii atestă interacţia între centri.[19]

■Un analog heptanuclear al albastrului de Prusia a fost obtinut[20] în compusul $\left[Fe^{II}\left\{CNFe^{III}L\right\}_6\right]Cl_2.6H_2O$, unde ligandul L este MeN{$(CH_2)_3$-N=CH-(orto-C_6H_4-OH)}$_2$.Ca si în albastrul de Prusia, complexul contine Fe^{II} în spin minim si Fe^{III} în spin maxim, puntea cianură fiind orientată cu atomul de azot catre Fe^{III}. Sistemul are culoarea albastră. Sistemul tetranuclear centrat în ionul diamagnetic CoIII, $[(NC)_3Co^{III}\{CNFe^{III}L\}_3].6H_2O$ are culoarea rosie datorată cromoforilor Fe^{III}. Diferenţa spectrală, constînd în tranziţia de intervalenţă se vede în figura alăturată.

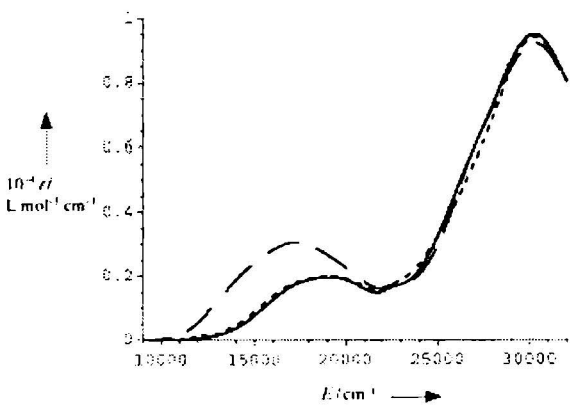


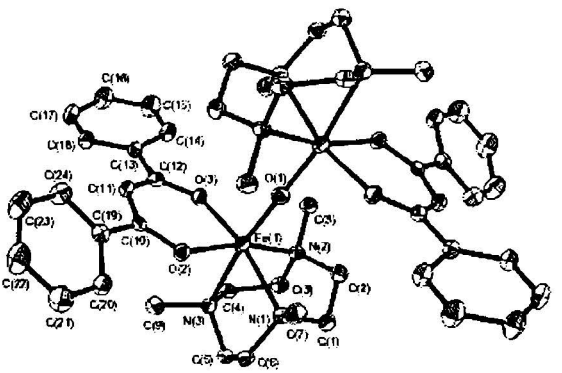
Figura 2.10: Spectrele electronice ale unitatii {$NCFe^{III}L$}(linie punctata), complexului $[(NC)_3Co^{III}\{CNFe^{III}L\}_3].6H_2O$ (linie continua) si $\left[Fe^{II}\left\{CNFe^{III}L\right\}_6\right]Cl_2.6H_2O$.

■Sisteme $Fe^{II}Fe^{III}$ de valenţă mixtă s-au identificat spectroscopic în metalo-proteina hemeritrină. Acestea conţin punte oxo şi 2 punţi carboxilato. Un sistem cu o singură punte oxo este stabilit cu ajutorul liganzilor de tip tri-aza-ciclo-nonan şi β-dicarbonilic:$[\{LFe\,(Ph_2acac)\}_2\,(\mu-O)][BPh_4]$.

[19]O. Horner, M-F. Charlot, A. Boussac, E. Anxolabe'here-Mallart, L. Tchertanov, J. Guilhem, J-J. Girerd, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 721 (1998).

[20]G. Rogez, A. Marvilliers, E. Rivière, J-P. Audière, F. Lloret, F. Varret, A. Goujon, N. Mendenez, J-J. Girerd, T. Mallah, *Angew. Chem.*, *112*, 3007 (2000).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



La temperaturi mai mari de 200 K spectrul Mössbauer constă într-un dublet simetric de cuadrupol cu δ=0.78 mm/s, ΔE_Q=0.37 mm/s . Valoarea deplasării chimice este intermediară între cea a sistemului analog de Fe^{III}, $[\{LFe^{III}(Ph_2acac)\}_2(\mu\text{-}O)][BPh_4]_2$ (0.48 mm/s) şi cea pentru sistemul de FeII $[L_2Fe^{II}{}_2(\mu\text{-}O)(\mu\text{-}OOCMe)2][ClO_4]$, (1.15 mm/s). Scăderea temperaturii de la 200 K la 120 K lărgeşte linia de la 0.76 mm/s la 1.16 mm/s). Aceasta sugerează tendinţa de îngheţare a valenţei şi apartenenţa la clasa II.

■Există o largă varietate de metaloproteine bazate pe sisteme Fe-S de diferite nuclearităţi, cele mai multe fiind implicate în activitate de tip redox. De exemplu, cel mai simplu sistem este rubredoxina, constînd într-un mononuclear $[Fe^{III}S_4]^-$ (cu Fe^{III}-spin maxim), în timp ce nitrogenaza constă într-un octanuclear-dicuban.[21]

Dependenţa stării de valenţă şi delocalizare de starea de oxidare şi natura clusterului, se poate reprezenta concis prin datele deplasării chimice înregistrate prin spectroscopie Mössbauer.

[21] J-M. Mouesca, B. Lamotte, *Coord. Chem. Rev.*, *178–180*, 1573 (1998).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

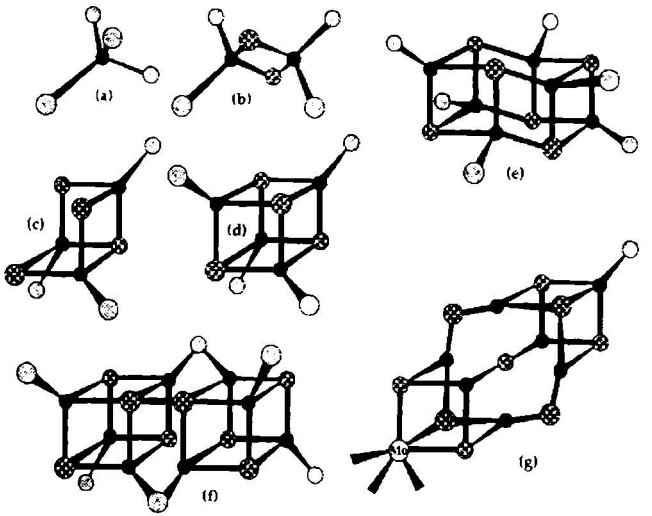


Figura 2.11: Diferite nuclearităţi si topologii ale complecşilor Fe-S.

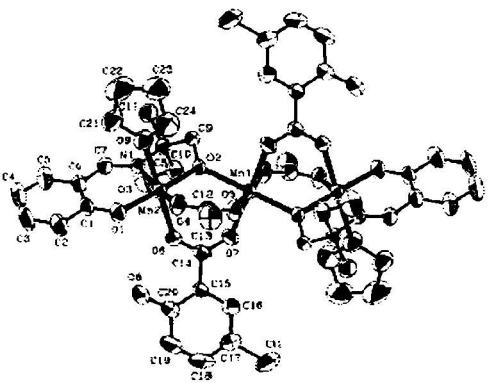
$\delta\,(mm \cdot s^{-1})$	Fe^{2+}	$Fe^{2.5}$	Fe^{3+}	Spin Total
$[Fe]^{3+}$	-	-	1x0.25	5/2
$[Fe]^{2+}$	1x0.72	-	-	2
$[2Fe-2S]^{2+}$	-	-	2x0.27	0
$[2Fe-2S]^{1+}$	1x0.72	-	1x0.30	1/2
$[3Fe-4S]^{1+}$	-	-	3x0.27	1/2
$[3Fe-4S]^{0}$	-	2x0.46	1x0.32	2
$[4Fe-4S]^{1+}$	2x0.60	2x0.50	-	172, 3/2
$[4Fe-4S]^{2+}$	-	4x0.45	-	0
$[4Fe-4S]^{3+}$	-	2x0.40	2x0.30	1/2

Alte proteine redox bazate pe valenţă mixtă se întîlnesc sub forma dimerilor Cu(I)-Cu(II). De exemplu în oxidaza citocromului c. Aici, proba delocalizării sub forma Cu(1.5)Cu(1.5) se obţine din spectrul EPR ce prezintă 7 semnale de scindare hiperfină. Aceasta provine din interacţia electronului cu spinul nuclear I=3/2 al cuprului, multiplicitatea $2n$I+1=7 presupunînd n=2 centre metalice, deci delocalizarea electronului (devenit itinerant).

■Un compus reprezentativ pentru trimerii liniari cu valenţă mixtă ai manganului este $Mn^{III}Mn^{II}Mn^{III}(Hsaladhp)_2(OAc)_4(CH_3OH)_2$ unde H_3saladhp este baza Schiff 1,3-dihidroxi-2-metil-(saliciliden-amino) propan

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

generînd un ligand tridentat.[22]



Sistemul are valenţele localizate, pe centrele Mn(III) se evindenţiaza prin alungirea de tip Jahn-Teller a coordinării prin atomul de oxigen din grupa salicilato.

[22]X-H. Li, D. P. Kessissoglou, M. L. Kirk, C. Bender, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.*, *27*, 1 (1988).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Capitolul 3

Termocromismul compuşilor coordinativi.

3.0.1 Introducere.

Termocromismul[1] şi fotocromismul[2] (variaţia culorii cu temperatura sau după excitări optice) reprezintă comportări spectaculoase în sine, aşa cum o demonstrează studii recente.[3] Compuşii prezentînd asemenea comportări sînt candidaţi utili în construirea de dispozitive de afişaj sau senzori. In afară de a fi considerat un fenomen special în sine, temocromismul poate fi detectat de cele mai multe ori ca un companion în sisteme prezentînd alte importante comportări ca tranziţii de spin, magnetorezistivitate înaltă în manganite[4] sau dinamică a liganzilor în cîteva metalo-proteine.[5] De aceea, termocromismul, prin variatele sale manifestări devine important pentru relevarea şi designul relaţiilor raţionale structură-proprietăţi. Este de ajuns să se urmarească lanţul causal: schimbarea culorii este datorată transformărilor ce au loc în domeniul vizibil al spectrului, mai precis în structura electronică, care se află în relaţie directă cu particularităţile structurii moleculare, sensibilă la

[1] K. Sone, Y. Fukuda, "*Inorganic Thermochromism.*" In: "*Inorganic Chemistry Concepts*", vol.10, Springer, Berlin, 1987.

[2] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science, 272*, 704 (1996).

[3] (a) N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorg. Chem., 41*, 678 (2002). (b) N. Kimizuka, S. Ho Lee, T. Kunitake, *Angew. Chem. Int. Ed., 39*, 389 (2000).

[4] M. A.Quijada, J. R. Simpson, L.Vasiliu-Doloc, J. W. Lynn, H. D. Drew, Y. M. Mukovskii, S. G. Karabashev, *Phys. Rev B, 64*, 224426 (2001).

[5] (a) M. M.Whittaker, J. W. Whittaker, *Biochemistry, 35,* 6762 (1996). (b) J. P. Renault, I. Morgenstern-Badarau, M. Piccioli, *Inorg. Chem., 38,* 614 (1999).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

temperatură *via* factori de reţea. Termocromismul devine doar partea vizibilă a variate tipuri de dinamică moleculară şi o cheie pentru o perspectivă ce depăşeste structura moleculară îngheţată, oferind chimiei coordinative o nouă generaţie de probleme legate de stereochimie şi spectroscopie. Realizări excepţionale sînt oferite de compuşii termocromi cu caracteristici de foto-comutor (photoswitch), (cum sînt sistemele recent publicate de grupurile japoneze conduse de A. Fujishima, K. Hashimoto şi O. Sato),[6] şi aşa numitul efect LIESST manifestat de compuşi ce prezintă tranziţii de spin.

Termocromismul reprezintă fenomenul variaţiei culorii compuşilor cu temperatura. Culoarea compuşilor este determinată de structura electronică a acestora. Modificarea cu temperatura a structurii electronice a substanţei poate constitui definiţia termocromismului şi aceasta cifrează deja aspectele cheie ale tipurilor posibile de mecanisme termocrome. (Schema 3.1.)

Astfel, sistemele termocrome pot fi compuşi a căror structură este caracterizată de molecule individuale (in soluţie, in solid), sau reţele extinse. Variaţia culorii poate fi bruscă sau lentă, in dependenţă de natura cauzelor care provoacă fenomenul. In general, putem afirma ca variaţiile bruşte, de tipul tranziţiilor de fază, sint specifice sistemelor moleculare sau reţelelor extinse, in stare de cristalinitate, pe cînd variaţiile graduale sînt specifice sistemelor în soluţie sau stare amorfă. Dar temperatura se defineşte ca o caracteristică fizică a sistemelor cu număr mare de particule. Se conturează astfel concluzia că termocromismul este o funcţie a tipurilor de interacţie în sistemele cu număr mare de particule.

Termocromismul nu este in mod simplu o problemă a moleculelor individuale chiar dacă resorturile interne sînt cuprinse în structura electronică. Termocromismul este deci o problemă a interacţiei moleculă - mediu, sau între centrele active, caz în care se realizează cooperativitatea fenomenului (cooperativitatea conducînd la variaţii bruşte, tranziţii de fază). In funcţie de natura acestor interacţii si particularităţile structurii electronice, aceasta din urma se poate modifica în diferite grade.

Cazul extrem, al modificarilor majore, de tip chimic, survenite în natura edificiului molecular, presupune interacţii destul de puternice, capabile să modifice legaturi chimice. Aceste fenomene se întîlnesc în soluţie, ca echilibre sensibile, ori în fenomene mai brutale, de degradare termică în stare solidă a compuşilor. De asemenea, este singurul tip de termocromism posibil în gaze,

[6] K. Takahashi, R. Nakajima, Z. Gu, H. Yoshiki, A. Fujishima, O. Sato, *Chem. Comm.*, 1578 (2002).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

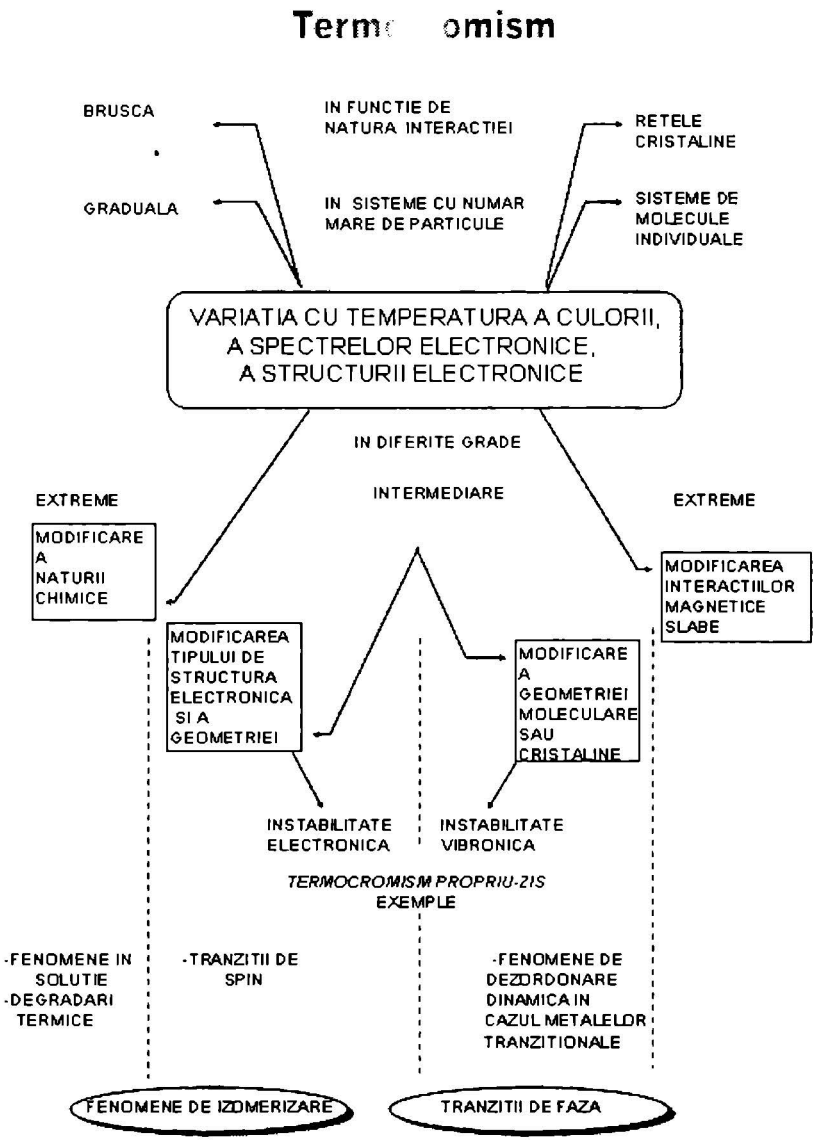


Figura 3.1: Tipuri posibile de mecanisme termocrome.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

întrucit individualitatea moleculelor din această stare face ca alte tipuri de interacţie între molecule să fie inefective, ori tocmai interacţia între molecule conduce termocromismul, aşa cum am arătat mai sus.

Modificările de natură chimică sînt atît de variate, supuse la neregularităţi şi multiplicităţi de mecanisme, încît în multe cazuri însăsi apartenenţa lor la clasa termocromismului poate fi discutabilă. In fapt, vor prezenta mai mult interes procesele termocrome regulate din punctul de vedere al transformărilor structurale, procese ce sînt esenţialmente de natură fizică. Totuşi, există situaţii de graniţă în care amploarea transformărilor chimice este mai redusă, fenomenele termocrome avînd loc prin mecanisme structurale unitare. Astfel de cazuri merită interes, exemplele fiind anumite izomerizări ca cea de legatură sau geometrică, migrarea liganzilor.

Fenomene de natură fizică ale termocromismului cuprind variaţia geometriei cu temperatura, brusc sau gradual. In anumite cazuri, cum sînt exemplele tranziţiilor de spin, acestea antrenează modificarea dramatică a naturii stării electronice fundamentale ale sistemelor. In acest caz ne confruntăm cu o instabilitate a structurii electronice.

În mod obişnuit însă variaţia geometriei cu temperatura nu modifică natura stării electronice de bază, aflîndu-ne de aceasta data în cazul instabilităţii vibronice. Aceasta se poate manifesta static sau dinamic. Exemple de manifestare statică sînt oferite de o varietate de sisteme ale compuşilor metalelor netranziţionale ce prezintă alotropie. Totuşi, într-o parte din asemenea cazuri, s-ar putea sa fie antrenată, cel puţin parţial şi modificarea naturii structurii electronice, de la localizare la delocalizare, aşa încît această clasă s-ar situa la graniţa dintre mecanisme bazate pe instabilitate vibronică şi instabilitate electronică.

In cealaltă extremă se află fenomene în care sînt implicate interacţii slabe (cum ar fi cele magnetice) şi transformari minore ce nu afectează geometria. Corespunzător şi efectele optice sînt mai slabe - modificări mici ale benzilor intense, modificări mari ale benzilor slabe.

Se poate spune că fenomenul de termocromism se află la graniţa dintre două clase mai largi de fenomene, care ar purta numele de *procese cromotrope* (modificarea culorii sub influenţa a diverşi factori fizici) si *procese termotrope* (o clasă şi mai largă în care s-ar raţionaliza dependenţa de temperatură a unor diverse caracteristici structurale).(Schema 3.2)

Prima clasa cuprinde procesele cunoscute ca *solvatocromism* (modificarea culorii funcţie de natura solventului) ori *piezocromismul (*modificarea cu-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

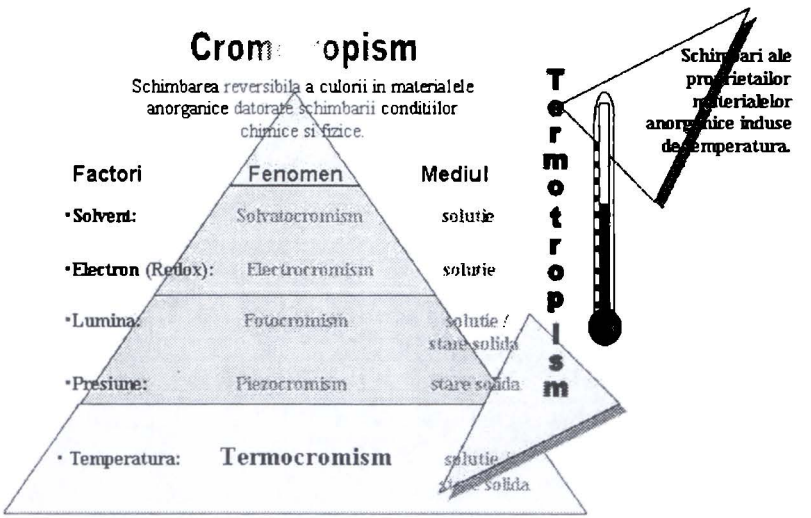


Figura 3.2: Termocromismul sistemelor anorganice în stare solidă-caz particular al fenomenelor cromotrope.

lorii la exercitarea unei presiuni). Cea de a doua clasă ar putea include nu doar modificarea spectrelor electronice cu temperatura, dar şi alte modificări care au loc (modificarea spectrelor de vibraţie, a datelor elipsoizilor termici în difracţia razelor X, etc.), indiferent dacă acestea sînt însoţite sau nu de termocromism. Prin prisma acestei catalogări, nu putem să nu observăm ca noţiunea de termocromism suferă totuşi de subiectivitate, dacă lasă ochiul omenesc drept judecător. Există în general fenomene care din punct de vedere al mecanismelor sînt de tipul termocromismului, dar benzile spectrale se află în afara acuităţii vizuale maxime, aşa încît pot trece pe nedrept neobservate. De aceea ne vom concentra în continuare asupra factorilor fizici, de structură electronică, implicaţi în mecanismele termocrome şi asupra metodelor fizice de analiză capabile să dea informaţii asupra lor şi vom exclude discuţia proceselor termocrome în soluţie, sau a celor de natură chimică, canalizindu-ne atenţia spre procese termocrome ce au loc în sisteme de natură anorganică, în fază solidă. Alegerea este justificată de faptul că în cazul compuşilor anorganici, se pot evidenţia procese termocrome în care schimbarea culorii are loc brusc (de cele mai multe ori insoţeşte o tranziţie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de fază), spre deosebire de sistemele organice în care de obicei sînt aşteptate modificări graduale ale culorii. În continuare vor fi prezentate fenomenologic cîteva din cele mai cunoscute procese termocrome ce au loc in fază solidă, insistînd asupra complexităţii fenomenului termocrom.

3.1 Termocromismul de natură chimică. Procese de izomerizare.

3.1.1 Izomeria nitro-nitrito.

Una din reacţiile clasice ale chimiei coordinative, izomerizarea *nitrito-nitro* (descoperită de Jørgensen în anul 1893) reprezintă şi un caz remarcabil de mecanism termocrom. Culorile celor două forme (stabilizate la temperatura mică sau ridicată) se încadrează în regulile generale ale cromoforilor Co(III), procesul avînd loc atît în fază solidă, cît şi în soluţie (in ultimul caz de 10-100 ori mai rapid):

$$\begin{array}{rcl} [Co(NH_3)_5(ONO)]X_2 & \rightarrow & [Co(NH_3)_5(NO_2)]X_2 \\ [CoN_5O]\text{-rosu} & \rightarrow & [CoN_6]\text{-galben} \end{array} \qquad (3.1)$$

Din raţiuni de stabilitate în cîmpul liganzilor este preferată forma nitro, forma nitrito datorindu-şi existenta inerţiei la substituţie caracteristică complecşilor Co(III). Astfel izomerul se formează dintr-o hidroxo-specie fără ruperea legaturii Co-O (dovedit prin marcare izotopică).

Izomerizarea termică *nitrito-nitro* în fază solidă este o *reacţie topotactică*- reţinînd aceeaşi reţea cristalină în cursul transformării.[7] Mai mult decît atît, acelaşi cristal ce a servit la determinarea geometriei formei nitrito, poate fi folosit, după transformare, pentru caracterizarea prin difracţia razelor X a formei nitro (figura 3.3). Nu se modifică natura celulei elementare, ci se inregistrează doar o variaţie continuă cu temperatura a parametrilor săi. Un proces invers acestui proces termocrom se poate realiza, tot topotactic, dar cu imperfecţiuni, prin iradiere.[8]

[7] G. Willkinson, "*Comprehensive Coordination Chemistry*", vol. I., Pergamon Press, Oxford, 1987.

[8] I. Grenthe, E. Nordin, *Inorg.Chem.*, *18*(4), 1109 (1979).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

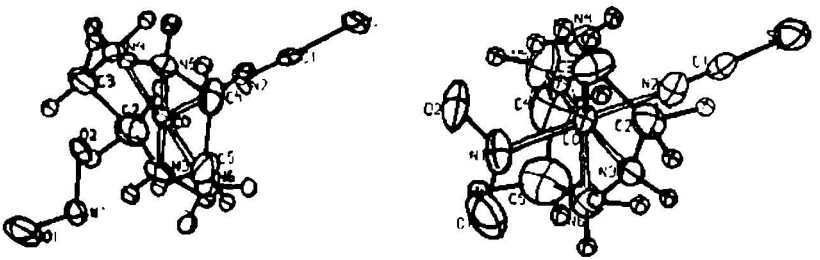


Figura 3.3: Geometriile sferei coordinative, înainte şi după izomerizare pentru compusul $[Co(en)_2(NCS)(ONO)]^+$.

Aceste situaţii, arată că în reţea, gruparea ce se transformă are posibilitatea să se rotească în cadrul aceleiaşi sfere coordinative, fără impedimente sterice. Procesul este aşadar pură rotire a grupei NO_2^-, fără ruperea legăturii cu metalul, posibil printr-o stare de tranziţie cu legături η.(Schema 3.4)

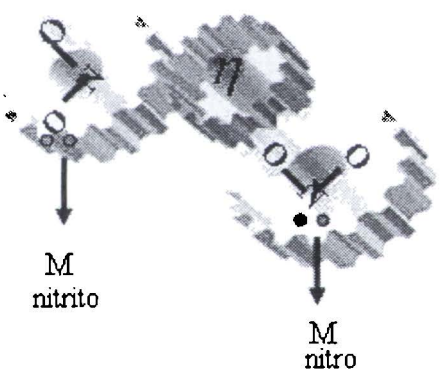


Figura 3.4: Reprezentarea schematică a mecanismului de rotaţie liberă, ce decurge printr-o posibilă stare de tranziţie cu legături η.

Topotacticitatea este favorizată de contraioni voluminoşi (ClO_4^-, I^-). În cadrul sistemului $[Co(NH_3)_5(ONO)]Cl_2$ repulsiile între grupele ce se transformă conduc la modificarea celulei elementare a reţelei şi la reorientarea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

reciprocă a o parte din sferele coordinative.

Deşi exemplele cele mai numeroase sînt furnizate de complecşi ai Co(III), Cr(III), astfel de reacţii ar putea fi teoretic posibile şi în cazul combinatiilor complexe ale altor metale tranziţionale.[9]

Existenţa izomerilor de legătură nitro-nitrito a fost postulată acum cîteva decenii pentru cîteva amine complexe ale nichelului (II).[10]Cazul clasic al compusului $[Ni(en)_2(NO_2)_2]$ ce prezintă o schimbare termocromă la 120°C de la roşu la albastru, atribuită iniţial unei reacţii de izomerizare nitro-nitrito, s-a dovedit a fi tranziţia către un compus în care există o grupare azotit coordinată chelatic şi o alta ionică. Forma albastră a unui compus similar $[Ni(N,N'\text{-dmeen})_2(NO_2)_2]$ (N,N'-dmeen = N,N'-dimetiletan-1,2-diamină) prezintă o structură similară. S-a sugerat că de cele mai multe ori se obţine o coordinare prin atomul de oxigen al grupei azotit, forma *nitrito*, atunci cînd ligandul de tip amină conţine substituienţi voluminoşi. Izomerii de legătură *nitro* (brun)şi *nitrito* (albastru) au fost izolaţi şi confirmaţi prin analiza de difracţie de raze X pentru complexul nichelului (II) cu 1-(2-aminoetil)-piperidină (figura 3.5).[11]

Studiul reacţiei de izomerizare *nitro-nitrito* în stare solidă pentru complecşi de tip diamino ai nichelului (II) este de dată relativ recentă[12] şi include iniţierea termică a procesului, precum şi analiza topotactică cristalografică a celor doi izomeri

Izomerul nitro, *trans*-$[NiL_2(NO_2)_2]$, unde L este N, N'-bis-propil-1, 2-diaminoetan a fost preparat prin adăugarea diaminei peste o suspensie în metanol a $K_4[Ni(NO_2)_6]$. Complexul *trans* este metastabil la 298 K şi se transformă lent în izomerul *nitrito*, *cis*-$[NiL_2(O_2N)](NO_2)$, de culoare turquiz, ambele structuri fiind prezentate în figura 3.6. Coordinarea grupării nitrito în izomerul avînd conformatie *cis* este mai rar întîlnită, fiind un exemplu clar pentru dezalinierea perechii donoare şi pentru conceptul de legătură curbă în chimia coordinativă. Reacţia de izomerizare este şi în acest caz topotactică, din cristalele compusului *trans-nitro*, obţinîndu-se în cinci zile

[9]Y. Mori, H. Inoue, M. Mori, *Inorg.Chem.*, *14*(5), 1002 (1975).

[10](a) D. M. L. Goodgame, M. A. Hitchman, *Inorg. Chem.*, *5*,1303 (1966). (b) R. W. Green, B. Bell, *Aust. J. Chem.*, *26*, 1663 (1973). (c) R. W. Green, *Chem. Commun.*, 1463 (1969). (d) R. W. Green, *Aust. J. Chem.*, *26*, 1841 (1973).

[11]D. Das, I. Rahaman Laskar, A. Ghosh, A. Mondal,K. Okamoto, N. Ray Chaudhuri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3987 (1998).

[12]I. R. Laskar, D. Das, G. Mostafa, T.-H. Lu, T.-C. Keng, J.-C. Wang, A. Ghosh, N. Ray Chaudhuri, *New J. Chem.*, *25*, 764 (2001).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

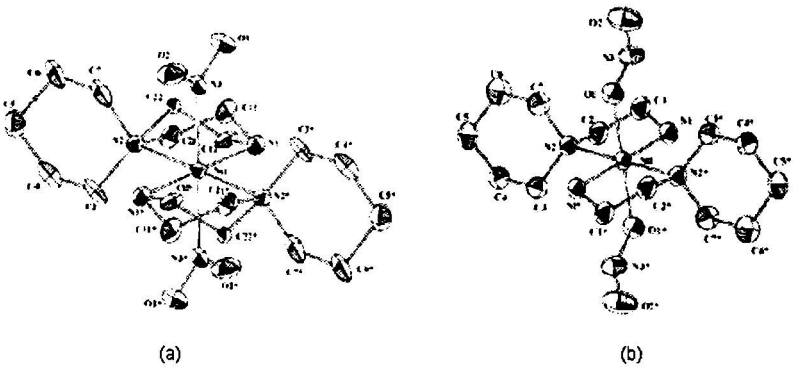


Figura 3.5: Diagrama Ortep a complexului $[NiL_2(ONO)_2]$, (a) forma nitro, (b) forma nitrito, L=1-(2-aminoetil)-piperidină.

cu o conversie de 100% compusul *cis-nitrito*. Transformarea este accelerată cu creşterea temperaturii şi încetinită la răcire (sub 283K). Compusul în forma *nitrito* prezintă o tranziţie de fază (răcire : ΔH=8.150 $\pm$0.004 kJ mol^{-1}; 266-255 K; încălzire : $\Delta H_$=-7.960$\pm$0.003 $kJmol^{-1}$; 257-268 K) pe care forma *nitro* nu o prezintă.

Manifestări similare au fost întîlnite şi în chimia coordinativă a cuprului (II). Sistemul $[Cu(NH_3)_2(NO_2)_2]$ [13] a fost considerat multă vreme ca prezentînd o izomerizare *nitro-nitrito*, prin simpla observare a variaţiei spectrului electronic şi culorii, cu temperatura.

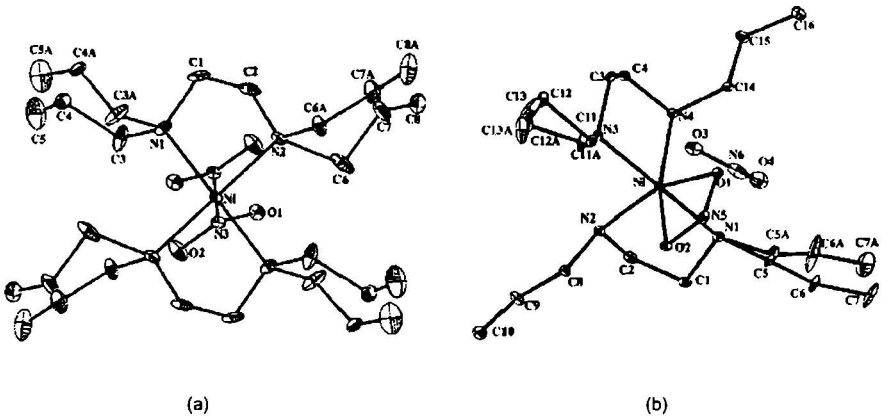
$$\begin{array}{rcl} \alpha - Cu(NO_2)_2(NH_3)_2 & \rightarrow & \beta - Cu(NO_2)_2(NH_3) \\ \text{roz} & \rightarrow & \text{verde} \end{array} \qquad (3.2)$$

În realitate, structura este un lanţ în care ionul NO_2^- în punte, îndeplineste simultan atît funcţia nitro, cît şi nitrito, dar către ioni de cupru diferiţi (figura 3.7).[14]

[13]K. Rochidi, A. Riou, Y. Cudennec, Y. Gerault, A. Lecerf, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, *30*, 77 (1993).

[14]K. Rochidi, A. Riou, Y. Cudennec, Y. Gerault, A. Lecerf, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, *30*, 427(1993).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



(a) (b)

Figura 3.6: Diagramele Zortep ale compusului $[NiL_2(NO_2)_2]$ în conformaţie (a) *trans*, (b) *cis*, reprezentate cu 50% probabilitate.

Acest tip de structură nu se modifică esenţial în urma tranziţiei, aşa încît mecanismul acestui fenomen se încadrează în alte clase, pe care le vom discuta în secţiunile următoare.

3.1.2 Izomeria tiocianato-izotiocianato.

Un alt proces termocrom, izomerizarea tiocianato-izotiocianato, are loc în următoarele condiţii, ce determină un mecanism mai complicat:

-donorii diferă mai mult in sensul afinităţii coordinative, şi sînt mai distanţaţi steric;

-răsucirea către acelaşi centru nu mai este posibilă.

In general, grupa SCN se desprinde şi migrează prin reţea. Dacă există totuşi alte posibilităţi, mai avantajoase energetic, acestea vor fi adoptate:

cum ar fi schimbul cu o specie ionică din sfera externă:

$$[Co(NH_3)_5(SCN)](S^{14}CN) \rightarrow [Co(NH_3)_5(N^{14}CS)](SCN) \qquad (3.3)$$

sau migrarea ligandului între doua sfere coordinative orientate favorabil (pe cît posibil fără răsucire):

$$\text{M-SCN}\ldots.\text{M'} \rightarrow \text{M}\ldots.\text{SCN-M'} \qquad (3.4)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

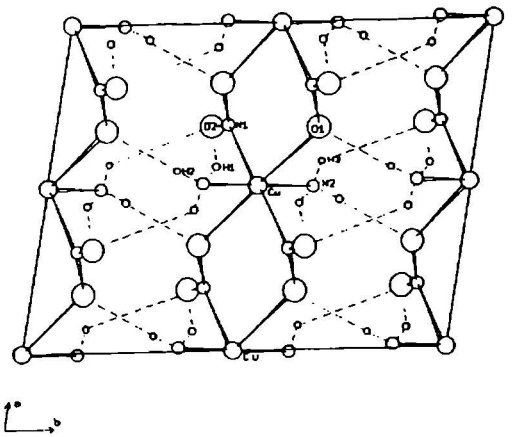


Figura 3.7: Structura compusului $[Cu(NO_2)_2(NH_3)_2]$ obţinută prin difracţie cu raze X pe monocristal (forma roz)

$$[Pd(AsPh_3)_2(SCN)_2] \xrightarrow{156C} [Pd(AsPh_3)_2(NCS)_2] \tag{3.5}$$

Un sistem interesant este cel reprezentat mai jos:

$$[Pd(P\text{-}P)_2][Pd(SCN)_4] \rightarrow 2[Pd(P\text{-}P)(NCS)(SCN)] \tag{3.6}$$

care prezintă un efect termocrom, constînd în modificarea culorii de la roz (sarea de tip anion complex-cation complex) la culoarea galbenă a produsului final. Notaţia (P-P) desemnează ligandul 1, 2 bis(difenilfosfino)etan: $(C_6H_5)PCH_2CH_2P(C_6H_5)$. Sinteza combinaţiei de tip anion complex-cation complex s-a realizat prin tratarea soluţiei continînd cationul complex cu $K_2[Pd(SCN)_4]$ în solutia unui amestec de alcool-acetonă la $\sim 10^0$C. In compusul rezultat în urma migrării s-a evidenţiat, aşa cum s-a notat şi în formularea reacţiei, un mod diferenţiat de legare a celor două grupe SCN: una prin atomul donor N, cealaltă prin donorul S, fapt evidenţiat prin studiul spectrelor de vibraţie, unde se observă în domeniul vibraţiilor de alungire ale legăturii C=N, o suprapunere de benzi situate în jur de 2095 si 2118 cm^{-1} în acord cu date de literatură privind acelaşi compus sintetizat pe alte căi în soluţie. Pentru aceştia se raportează o suprapunere de benzi estimate la 2095 si 2122 cm^{-1} sau la 2092 şi 2118 cm^{-1}. Semilărgimea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

acestor benzi si intensitaţile lor, în spectrul complexului cu legare mixtă, tiocianato-izotiocianato, corespund unei superpoziţii în raport 1:1 a benzilor observate în complecsii $[Pt(P\text{-}P)(SCN)_2]$ si $[Pt(P\text{-}P)(NCS)_2]$. Din domeniul vibraţiilor metal-ligand se pot extrage aceleaşi concluzii privitoare la modul dublu de legare al SCN. O asigurare suplimentară provine din aceea că difractogramele pulberilor de $[Pt(P\text{-}P)(SCN)(NCS)]$ şi $[Pt(P\text{-}P)(SCN)_2]$ sînt diferite. Mai mult decît atît, structuri ale unor compusi de acest tip, rezultate prin studii de difracţie a razelor X pe monocristal, confirmă coexistenţa legăturilor Pd-NCS şi Pd-SCN în aceeasi sferă coordinativă. Aglomerări sterice cauzate de ligandul chelatic pot fi cauza unei orientări mixte a liganzilor, aceasta fiind o cale de descongestionare a impiedicărilor. La modul de legare concură şi alţi factori de natură mai ales electronică, a căror acţiune se poate substrage urmărind cîţiva complecşi ai paladiului de tip $[PdL_2(SCN)(NCS)]$ şi a analogilor lor de platină, aceştia din urmă prezentînd structuri tiocianato, $[Pt(P\text{-}P)(SCN)_2]$. Din $[PdCl_4]^{2-}$ si piridină se obţine în soluţie $[Pd(py)_2(NCS)_2]$ pe cînd din $\gamma-$picolina (aceleaşi efecte sterice ca şi py, dar efecte electronice diferite) se obţine $[Pd(\ \gamma\text{-pic})_2(SCN)_2]$. Complexul cu 2,2'-dipiridil este de forma $[Pd(dipy)(NCS)_2]$, în timp ce complexul cu fenentrolina este $[Pd(phen)(SCN)_2]$ (la acesta, pe lîngă efectele electronice, posibil suficient de diferite faţă de dipiridil, se pot suprapune şi cele sterice, fenantrolina fiind un ligand mai rigid decit dipiridilul).

3.1.3 Izomeria *cis-trans.*

Procesele termocrome datorate izomerizării *cis-trans* suscită un interes mai restrîns, măcar şi din faptul ca ele totuşi sînt mai puţin regulate - decurg cu apariţia de multiple defecte cristaline şi pe căi neunitare.

In general, aceste procese sînt mai bine definite în complecşii metalelor tranziţionale cu inerţie la substituţie. Exemple clasice sînt unităţile {dihalogeno[bis(diamina)]}, conţinînd, în general, amine saturate. In aceste sisteme, putem specifica unele regularităţi privind natura sistemului şi anume :

$$cis - [M(aa)(a'a')X_2] \rightleftarrows trans - [M(aa)(a'a')X_2] \qquad (3.7)$$

-dacă amina saturată (aa=a'a') asigură un heterociclu chelatic de cinci membri (exemplul etilendiaminei), izomerizarea decurge în sensul *trans*→*cis*;[15]

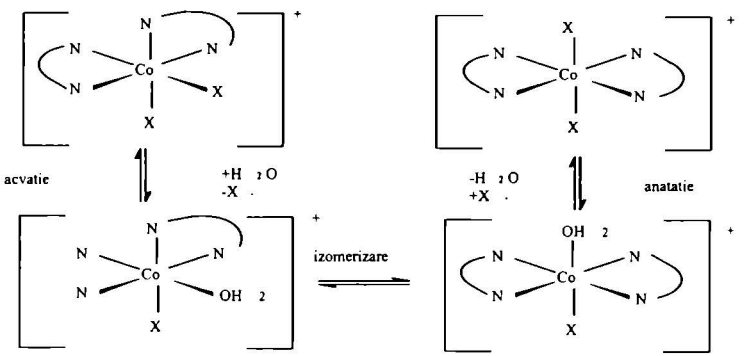
[15]R. Tsuchiya, A. Uehara, Y. Muramatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, *55*, 3770 (1982).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-decurge în sens contrar, *cis→trans,* dacă heterociclul format în urma coordinării este de şase membri;[16]

-dacă cele două amine din sfera de coordinare sînt diferite (aa≠ a'a'), cazul unui complex mixt, procesul de izomerizare este *trans→cis.*[17]

In acest tip de izomerizări se înregistrează diferenţieri şi în funcţie de natura metalului.[18] Astfel, se poate spune că procesele care au loc în cazul sistemelor conţinînd Co(III) decurg mai puţin regulat decît cele care au loc în sistemele conţinînd Cr(III).[19] Primele sisteme menţionate depind esenţial de etapa de deshidratare, avînd loc imediat după aceasta. In complecşii de Cr(III), cele două etape sînt separate, izomerizarea avînd loc în complecşii anhidri. Se poate concluziona că, în faza solidă fiind, mecanismele izomerizării complecşilor de Co(III) sînt cele specifice fazei lichide, prin etape de *acvaţie - anataţie.*[20]



Izomerizarea complecşilor de Cr(III) decurge printr-un intermediar în care unul din liganzii diamină funcţionează monodentat. Acesta a fost pus în evidenţă prin izolarea din asemenea sisteme a unor intermediari meridiali, în care este coordinat temporar anionul din sfera externă.[21]

---

[16](a) T. Yoshikuni, R. Tsuchiya, A. Uehara, E. Kynno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, *50*, 883 (1977). (b) S. Mitra, A. Uehara, R. Tsuchiya, *Thermochim. Acta*, *34*, 189 (1979).

[17]R.Tsuchiya, A. Uehara, *Thermochim. Acta*, *50*, 93 (1981).

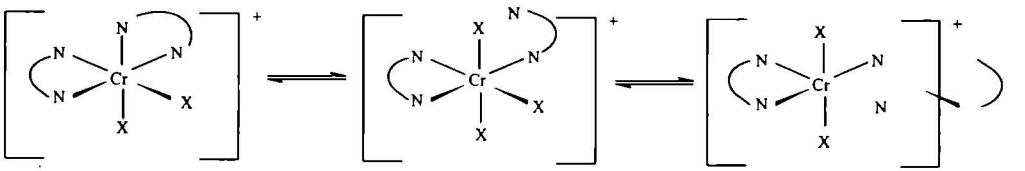
[18]Y.Yhara, S. Naride, A.Uehara, *Thermochim. Acta*, *200*, 327 (1992).

[19]R. Tsuchiya, A. Uehara, T. Yoshikuni, *Inorg. Chem.*, *21*, 590 (1982).

[20](a) R. Tsuchiya, A.Uehara, *Thermochim. Acta*, *50*, 93 (1981).(b) M. L. Tobe, D. W. Watts, *J. Chem. Soc.*, 2291 (1964). W. R. Fitzgerald, D. W. Watts, *J. Am. Chem. Soc.*, *89*, 821(1967).

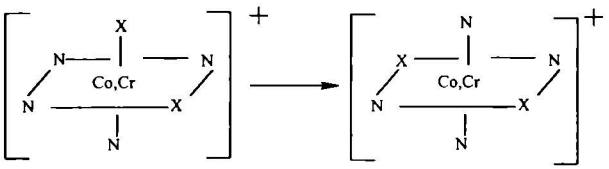
[21](a) S. Mitra, T. Yoshikuni, A. Uehara, R. Tsuchiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, *52*, 2562 (1979). (b) R. Tsuchiya, T. Yoshikuni, S. Nakagawa, A. Uehara, E. Kynno, *Chem. Lett.* 339 (1977).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



S-au izolat intermediarii de culoare albastru violet (faţă de culorile roşu-bordo şi verde ale izomerilor *cis* şi *trans*) *mer*-$[Cr(en)(pn)Br_3]\cdot 2H_2O$, *mer*-$[Cr(bn)_2Cl_3]\cdot H_2O$ şi *mer*-$[Cr(pn)(tn)Br_3]\cdot 2H2O$)

În cazul în care cromoforul $[MN_4X_2]$, subiect al izomerizării, este realizat cu atomii donori proveniţi dintr-un macrociclu,[22] ambele sisteme conţinînd Co(III) şi Cr(III) se transformă prin acelaşi tip de mecanism, independent de etapa de deshidratare (are loc de asemenea o captare temporară a unui anion din sfera externă).



Cu aceste exemple încheiem prezentarea proceselor termocrome de tip chimic, întorcîndu-ne atenţia către factorii de natură fizică ce pot fi sursa unor procese termocrome.

3.2 Fenomene datorate migrării liganzilor -un termocromism intermediar între scala fizică şi chimică.

3.2.1 Reacţii de migrare în chimia coordinativă clasică.

Procesele cunoscute din literatură, care pot fi tratate ca migrări ale liganzilor, nu au fost clasificate şi recunoscute ca atare şi, din acest motiv, nu au putut să intre sub incidenţa problematicii privind cauzele şi mecanismele unui asemenea proces. In incompletitudinea studiului din literatură a proceselor de tipul migrarii cauzate termic intră si faptul că nu întotdeauna este facută şi menţionarea schimbării de culoare ce însoţeste un asemenea proces.
În unele cazuri de sisteme de tip cation complex - anion complex, ca şi pentru

[22] S. Yamaguchi, Y. Hayashi, M. Suzuki, A. Uehara, *Thermochim. Acta*, *208*, 190 (1992).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

produsele lor de transformare, nu este posibilă o suplinire a lipsei de informaţii privind modificarea de culoare prin previziuni asupra culorilor aşteptate pentru cromoforii implicaţi, din motivul că, în special pentru asemenea tip de sisteme, pot apare interacţii importante în, sau între sferele coordinative existente ce cauzează culori mult diferite de suma asteptată a cromoforilor.

Un mare număr de procese termice de tip migrare sînt semnalate în sisteme anion complex-cation complex ale platinei sau paladiului. Marea majoritate a sistemelor investigate sînt analoge sistemului clasic[23] $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, sarea lui Magnus de culoare verde, care, la încalzire, trece în forma izomeră de culoare galbenă, respectiv în complexul neutru $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$:

$$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4] \rightarrow 2[Pt(NH_3)_2Cl_2] \tag{3.8}$$

Sistemul analog de paladiu, $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$, sarea lui Vauquelin, evidenţiază o comportare de acelaşi tip. De fapt, pentru sistemele de paladiu şi platină se poate evidenţia o serie de compuşi destul de extinsă, manifestînd o comportare generală de forma:

$$[M(L)_4][MX_4] \rightarrow 2\ \textit{trans}\text{-}[M(L)_2X_2] \tag{3.9}$$

$$[M(L)_4][M'X_4] \rightarrow [M(L)_2X_2]+[M'(L)_2X_2] \tag{3.10}$$

în care, printr-o migrare reciprocă de liganzi, un compus de tip cation complex-anion complex generează un compus de tip neelectrolit. In această formulare generală L este un ligand neutru al carui atom donor poate fi azot, fosfor, sulf, iar X^- este un anion de halogenură sau pseudohalogenură (CN^-, SCN^-, CNO^-); M si M' pot desemna ioni metalici identici sau diferiţi. Primele procese de acest tip general au fost studiate încă din 1921 de către Ciugaev şi Psenitin. De altfel, studii de procese clasificabile ca migrări de liganzi se întîlnesc şi actualmente, cu preponderenţă tot în literatura rusă. Ele sînt utilizate în special ca metode de sinteză pentru anumiţi izomeri geometrici.

Temperaturile de transformare termocromă pentru o serie de compuşi de tipul sării lui Magnus sînt colectate în tabelul următor:

[23] Magnus, *Pogg. Ann.*, *14*, 242 (1828).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Compus	temperatura de migrare (°C)
$[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$	210
$[Pd(NH_3)_4][PtCl_4]$	245
$[Pt(NH_3)_4][PdCl_4]$	285
$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$	290

Se poate observa că sistemele $[Pt(L)_4][PtX_4]$ evoluează la temperaturi mai mari decît $[Pd(L)_4][PdX_4]$. Mai mult decît atît, se pot încerca aprecieri defalcate, după natura anionului şi cea a cationului complex. Astfel, ultimii doi compuşi din tabel, cei avînd drept cation comun $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, arată temperaturi apropiate, ceea ce ar sugera o mai mare dependenţă a procesului de natura cationului decît de cea a anionului complex. Aceste procese au loc în faza solidă, dar şi în soluţie.

Procese de tipul:

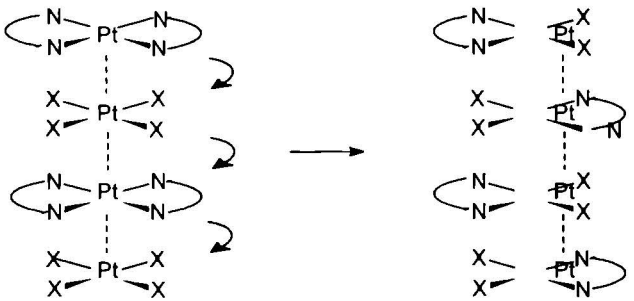
$$[Pd(en)_2][PdCl_4] \rightarrow 2\ \textit{cis}\text{-}[Pd(en)Cl_2] \tag{3.11}$$

în care sistemul este analog celui general, ligandul bidentat, etilendiamina, fiind practic echivalentul a doi donori, decurg cu formarea unui cromofor *cis*-$[ML_2X_2]$, faţă de cazul precedent al grupărilor amino în care produsul reacţiei este un cromofor *trans*-$[ML_2X_2]$, ca o necesitate rezultată din natura chelatică a ligandului implicat.[24]

Alături de comportarea specială a complecşilor $[M(L)_4][MX_4]$, trebuie consemnat ca interesant şi faptul că reţeaua compuşilor solizi prezintă interacţiuni semnificative metal-metal. Astfel, complecşi ca $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, $[Pd(NH_3)_4][Pd(SCN)_4]$, $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ sînt constituiţi din anioni şi cationi stivuiţi astfel încît există lanţuri continue de atomi metalici. Din acest motiv, aceste cristale prezintă un dicroism marcant, o puternică absorbţie a luminii polarizate de-a lungul lanţurilor metalice şi o creştere a conductibilităţii electrice în aceeaşi direcţie. Din acelaşi motiv şi culoarea acestor complecşi este verde, deşi complecşii cationici din sisteme sînt individual incolori sau au culoarea galben-pal, iar anionii culoarea roşie. In cazul aminelor capabile de influenţe sterice, cum ar fi $[Pt(EtNH_2)_4][PtCl_4]$, structura este diferită, iar culoarea este roz, adică suma cromoforilor individuali. Acelaşi tip de interacţiune intermetalică îl pot prezenta şi complecşii obtinuţi în urma reacţiilor de migrare. Astfel, complexul $[Pt(en)Cl_2]$ are structura de forma:

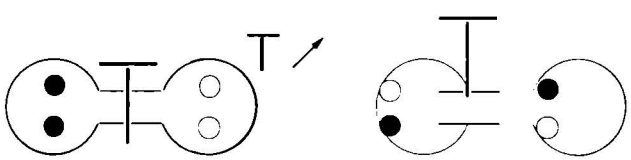
[24] I. N. Kukushkin, N. S. Panina and V. N. Yakovlev, *Koord. Himia*, *11*, 539 (1990).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Reprezentarea schematică a structurii compuşilor implicaţi în reacţia de migrare prezentată de sistemul $[Pd(en)_2][PdCl_4]$.

Migrările sînt procese în care are loc scăderea "cantităţii de ordonare a particulelor în sistem", respectiv creşterea entropiei, şi au loc în momentul în care, odată cu creşterea temperaturii, factorul entropic din energia liberă devine suficient de important. Dacă considerăm un simplu model a două incinte ce comunică între ele şi conţin bile atribuite fiecărei sfere coordinative din $[M(AA)_2][M(XX)_2]$, există Ω=4 posibilităţi de a realiza uniformizarea sferelor coordinative la ridicarea temperaturii. Aceasta conduce la o estimare aproximativă a entropiei de migrare $\Delta S = R \ln 4 \sim 11.52$ kJ/mol K.



Model simplificat pentru reprezentarea sistemului $[M(AA)_2][M(XX)_2]$.

In stare solidă, migrarea în acest caz pare a fi un proces cooperativ, însoţit de o alunecare unidimensională a (AA)-(XX).

Procese termocrome datorate migrării de liganzi sînt evidenţiate şi în sisteme ca $[M(en)_n][PtCl_4]$, unde (M=Ag; n=1)(M=Cd, Zn; n=2)(M=Ni, Cu; n=3). Astfel pulberea roz virează spre brun la incălzire peste 80^0C, într-un proces exotermic:

$$[Ag(en)]_2[PtCl_4] \xrightarrow{80C} 2AgCl + [Pt(en)_2]Cl_2 \qquad (3.12)$$

care reprezintă o migrare a doi liganzi chelatici către anionul complex. In mod clar un asemenea proces este ghidat de afinitatea pentru ligand a celor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

două metale diferite. Complexul $[Cu(en)_3][PtCl_4]$ pierde o moleculă de etilendiamină la o temperatură foarte joasă, 45^0C, datorată instabilităţii Jahn-Teller a configuraţiei octaedrice, după care complexul $[Cu(en)_2][PtCl_4]$ rezultat prezintă ulterior, sub influenţa temperaturii, o comportare termocromă de la violet la verde-brun, de tip migrator, cu migrarea ambilor liganzi chelatici:

$$[Cu(en)_2][PtCl_4] \xrightarrow{187^0C} [Pt(en)_2]Cl_2 + CuCl_2 \qquad (3.13)$$

Complexul de zinc, $[Zn(en)_2][PtCl_4]$, disociaza la 106^0C pentru a da $[Pt(en)_2]Cl_2$ + $ZnCl_2$, iar complexul analog de cadmiu disociaza la 117^0C pentru a da compuşi similari.

Procesele de migrare descrise pînă acum au loc în condiţiile în care partea anionică prezintă o anumită libertate sterică, probabil necesară mecanismului migrării, datorată numărului de coordinaţie patru şi coordinării plan pătrate. Se evidenţiază însă procese de migrare şi pentru cazul cînd anionul este hexacoordinat. Astfel, s-a observat, încă din 1893, izomerizarea sării $[Pt(NH_3)_4][PtCl_6]$ prin încălzirea în fază solidă, cu formarea $[Pt(NH_3)_4Cl_2][PtCl_4]$. Comportare similară prezintă şi sistemul $[Pd(NH_3)_4][PtCl_6]$, care se descompune la aceeaşi temperatură, 215^0C. In aceste fenomene are loc probabil şi procesul de reducere a Pt(IV), din hexacloroplatinat, la Pt(II), în tetracloroplatinat, deşi formal ar exista şi posibilitatea păstrarii stărilor de oxidare ale fiecărui centru, rezultînd un amestec de compuşi neutri aşa cum vine să sugereze exemplul următor. Prima etapă a transformării compusului $[Pd(NH_3)_4][PtBr_6]$ este izomerizarea migratorie:

$$[Pd(NH_3)_4][PtBr_6] \xrightarrow{230^0C} [PdBr_2(NH_3)_2] + [Pt(NH_3)_2Br_4] \qquad (3.14)$$

Produsul este un amestec de compuşi neutri. Difractograma acestuia prezintă nu doar o similitudine, ci evidentiază chiar o potrivire puternică a distanţelor interplanare cu cazul sistemului avînd doar platina ca metal: $[Pt(NH_3)_2Br_2][Pt(NH_3)_2Br_4]$. Evoluţia produsului de migrare, la creşterea temperaturii, decurge în acord cu datele corespunzătoare termolizelor separate ale complecşilor *trans*-$[PdBr_2(NH_3)_2]$ si *trans*-$[Pt(NH_3)_2Br_4]$.

Se poate observa că există deja studiate în literatură un număr destul de mare de procese de migrare, desi, aşa cum am menţionat, aceste studii sînt incomplete şi în marea lor majoritate localizate în chimia paladiului si platinei. Surprinzător este însă faptul că în aceste studii nu s-au observat practic asemenea fenomene şi pe sisteme conţinînd ca liganzi diamine aromatice, cu toate că, aşa cum arăta în continuare, tocmai natura aromatică

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi stabilitatea acestor liganzi este în măsură să lărgească generalitatea proceselor de migrare.

3.2.2 Fenomene termocrome cu migrare de liganzi diamină aromatică în compuşi cation complex - anion complex.

Compuşii de tip cation complex-anion complex cu formula generală:

$[M(AA)_3][M'X_4]$ unde M, M' sînt metale tranziţionale, X-halogen, iar AA diimina aromatică, prezintă un interesant tip de proces termocrom.[25] Acesta este datorat migrării reciproce în stare solidă a unei molecule de ligand neutru aromatic din sfera cationică, iniţial *tris*-chelată, către cea anionică şi în sens contrar a unei perechi de liganzi negativi. Procesele din această categorie sînt interesante nu numai ca pură comportare termocromă, [26] ci şi ca tip distinct de reacţie în fază solidă.[27] Din acest punct de vedere, ele se află exact în situaţia mentionată mai înainte pentru clasa generală a termocromismului: cunoscute de multă vreme, dar multe din ele nestudiate sistematic sau prin metode moderne.

Prin abordarea unor serii extinse de compuşi cu diferite metale M şi M', reacţia de migrare a liganzilor în stare solidă:

$$[M(AA)_3][M'X_4](s) \xrightarrow{\Delta t^\circ C} [M(AA)_2X_2](s) + [M'(AA)X_2](s), \qquad (3.15)$$

unde AA desemnează 1,10-fenantrolina sau 2,2'-dipiridilul, X^-- Cl^- sau Br^-, M= Ni^{2+}, Co^{2+} şi M'= Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Pd^{2+},s-a demonstrat a fi generală.

Migrarea liganzilor între cele două sfere coordinative a fost clar indicată prin intermediul metodelor de analiză termogravimetrică, studiată prin analiza spectrelor electronice, atît pentru faza iniţială, cît şi pentru noii cromofori formaţi în urma reacţiei, precum şi confirmată prin ana-liza cristalografică. Procesele au fost evidenţiate printr-un pic DTA, într-un interval de temperatură în care semnalele TG şi DTG nu indică pierdere de masa. Alte inves-

[25] M. Ferbinţeanu Cimpoeşu, Teză de doctorat, Universitatea din Bucureşti, (1998) şi referinţele de aici.

[26] M. Cimpoesu, M. Brezeanu, M. Andruh, N. Dragoe, E. Segal, F. Cimpoesu, *Roum. Chem. Quart. Rev., 2(2)*, 83 (1994).

[27] N. Dragoe, M. Andruh, E. Segal, Thermochimica Acta., 176, 93 (1991).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

tigaţii spectrale (IR, EPR, Mössbauer), aşa cum se va prezenta în secţiunile următoare pot contura tabloul general al reacţiei de migrare.

Termocromismul apare ca urmare a schimbării drastice a cromoforilor între compusul iniţial, de tip anion complex- cation complex şi sistemul final alcătuit dintr-un amestec de complecşi neutri. Sistemele de acest tip pot fi privite ca aparţinînd unei strategii generale de a prepara sisteme termocrome, a căror variaţie de culoare poate fi prevăzută pe baza informaţiilor despre culorile individuale ale cromoforilor implicaţi, cunoscute din literatura descriptivă şi spectroscopia generală a combinaţiilor complexe.

Generalitatea reacţiilor de acest tip în stare solidă a fost verificată prin sinteze adecvate a variate serii de compuşi ionici şi caracterizarea termică a produşilor de reacţie. Sensul în care decurge migrarea în complecşii cu liganzi micşti a fost stabilit în acord cu ecuaţiile generale următoare:

(cation complex cu liganzi micsti)

$$[M(AA)_2(BB)][M'X_4](s)\underrightarrow{\Delta t^\circ C}[M(AA)(BB)X_2](s)+[M'(AA)X_2](s), \quad (3.16)$$

(anion complex heteroleptic)

$$[M(AA)_3][M'Cl_2Br_2](s)\underrightarrow{\Delta t^\circ C}[M(AA)_2Cl_2](s)+[M'(AA)Br_2](s), \quad (3.17)$$

unde AA = 1,10-fenantrolină sau 2,2'-dipiridil, M^{2+} = Ni; M'^{2+}= Zn, Cu, Ni, Co, Pd; X^-= Cl^-.

Modul în care decurge reacţia de migrare în compuşii conţinînd cation complex heteroleptic indică faptul că ligandul implicat în migrare nu este decis de particularităţile sale, ci de stoechiometrie, în toate cazurile eliminîndu-se ligandul majoritar. Aceasta sugerează un important rol jucat de topologia reţelei.

Studiul compuşilor cu anion complex cu liganzi micşti, rezumat la halocupraţi, relevă în schimb faptul că halogenul implicat în migrare este cel mai electronegativ.

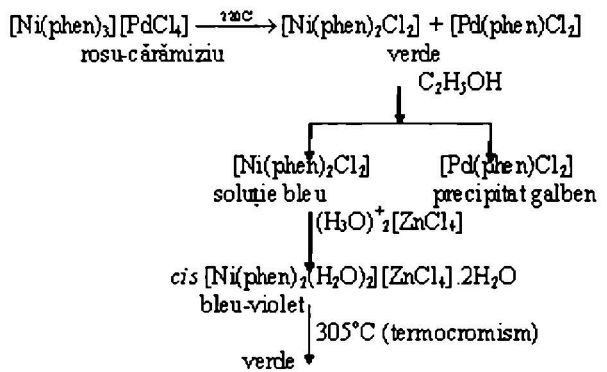
Un caz special de compuşi cu liganzi micşti este cel reprezentat de cationi complecşi conţinînd o diamina saturată (etilendiamină) şi 1,10-fenantrolină sau 2,2-dipiridil ca diimina aromatică (AA), pentru care reacţia termocromă decurge conform reacţiei generale:

$$[M(en)_2(AA)][M'X_4](s)\underrightarrow{\Delta t^\circ C}[M(en)_2X_2](s)+[M'(AA)X_2](s), \quad (3.18)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

dovedind că în indeplinirea migrării rolul esenţial îl are natura aromatică, capabilă de interacţii πla distantă, a ligandului neutru.

O contribuţie de factură preparativă la verificarea gradului de generalitate al reacţiei a constituit-o proiectarea sintezei unor noi tipuri de sisteme termocrome, cu liganzi chelatici micşti, pe baza intermediarilor izolaţi din reactia de migrare a unui trischelat. Separînd dihologeno-bischelatul metalului (II) rezultat din sfera cationică originară, se poate reface o sfera anionică prin coordinarea unui nou ligand chelatic neutru. Foarte favorabile pentru aplicarea acestei strategii se dovedesc sistemele metal-tetracloropaladaţii trischelatilor, care permit o bună separare, pe baza insolubilităţii in alcool a diamino-dicloro-paladaţilor rezultaţi, aşa cum se poate observa în schema următoare:[28]



Compusul $[Ni(phen)_2(H_2O)_2][ZnCl_4]$ a fost caracterizat structural şi prezintă la rîndu-i un tip aparte de proces termocrom.
Sistemul $[Ni(phen)_2(H_2O)_2][ZnCl_4]$ s-a dovedit a fi cazul unui proces termocrom (305°C) atribuit dezordonării dinamice a liganzilor *aqua* în sfera cationică, drept urmare a ruperii legăturilor de hidrogen din reţea, la creşterea temperaturii.

Trebuie menţionat că pe ruta reacţiei de migrare se obţin intermediari complecşi de tipul $[M(AA)_2X_2]$ avînd calitatea de a fi bine caracterizaţi structural. Compuşi cu aceeaşi formulă se obţin şi prin descompunerea altor precursori complecşi, dar, în general, rezultă mai neomogeni din punct de vedere chimic, iar pe de altă parte obţinerea lor prin sinteză directă, în soluţie, nu este general practicabilă, aşa încît reacţia de migrare apare ca o

[28]M. Ferbinţeanu, F.Cimpoeşu, M. Andruh, F. Rochon, *Polyhedron, 17(21),* 3671 (1998).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

strategie de sinteză a complecşilor cu liganzi halogenură şi diamină. Complecşii $[M(AA)(BB)X_2]$, ca şi alţi intermediari izolaţi după etapele de prezintă potenţial interes pentru folosirea lor ca materii prime pentru sinteze de complecşi liganzi micşti, în condiţiile în care intermediarii produşi prin reactia de migrare se dovedesc a fi unitari din punct de vedere structural, deci utilizabili în scop preparativ după eventuale recristalizări sau prelucrări aferente.

Studiul unor sisteme de alt tip decît cele descrise anterior, dar deasemeni aparţinind clasei generale cu anion complex-cation complex, implicînd dietilentriamina (abreviata dien), cu o structură mai complicată, în care partea anionică se prezintă ca un dimer, iar cea cationică sub forma de lanţ infinit, de compoziţia $[\{Cu(dien)\}_2\{Co(CN)_6\}]_n \cdot n[\{Cu(dien)(H_2O)\}\{Co(CN)_6\}]\ 5H_2O$ prezintă o comportare termocromă, modificarea fiind cel mai probabil datorată alterării punţilor structurii polinucleare extinse, fiind deasemeni posibil concursul simultan al altor efecte, ca dezordonarea conformaţiilor aminei saturate.[29]

Existenţa datelor structurale ale sistemelor implicate în migrare a permis analiza factorilor topologici care favorizează migrarea, concluzionîndu-se că există condiţii ca aceasta să se desfăsoare ca un proces cooperativ, în care deplasarea ligandului neutru către un anion al reţelei are loc sincron cu acceptarea liganzilor halogenură din partea altui anion vecin. Natura cooperativă este în acord cu faptul că o parte din aceste sisteme, în funcţie de modul de preparare sînt reversibile, migrarea prezentîndu-se aşadar ca un fenomen interesant, aflat la graniţa fenomenelor fizice şi chimice, deoarece reversibilitatea şi intervalul termic îngust în care se manifestă, amintesc de tranziţiile de fază de ordinul I, procese esenţialmente de natură fizică, în timp ce transformarea este propriu-zis una chimică. Aceasta face procesul de migrare, în versiunile sale reversibile, potenţial interesant şi din punct de vedere fizic, mai ales dacă se obsevă că odată cu procesul termocrom, dată fiind natura ionică a sistemelor iniţiale şi cea neutră a celor finale din parcursul transformării, este de aşteptat să varieze şi alte proprietăţi de interes fizic, cum ar fi constanta dielectrică, momentul magnetic.

[29] M. Ferbinţeanu, S. Tănase, M. Andruh, Y. Journaux, F. Cimpoeşu, I. Strenger, *Polyhedron, 18(23)*, 3019 (1999).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.2.3 Factorii topologici ai migrării liganzilor în fază solidă.

In identificarea factorilor ce guvernează procesul de migrare a liganzilor în fază solidă între cele două sfere coordinative ale unui complex de tip cation complex-anion complex, un prim pas a constat în analiza structurală a compuşilor iniţiali din reacţia termocromă generală. Prototipurile structurale ale sistemelor implicate în migrare, atît compuşi iniţiali ai reacţiei cît şi produşii de migrare, precum şi intermediari rezultaţi din prelucrările chimice subsecvente, au fost identificate prin metode de difracţie de raze X pe monocristal. Astfel, s-au determinat structurile cristaline şi moleculare pentru sistemele anion complex-cation complex $[Ni(dipy)_3][ZnCl_4]$ şi $[Fe(dipy)_3][ZnCl_4]$, izomorfe, aparţinînd singogiei romboedrice, cu grup spaţial R3c, considerate ca prototipul structural al întregii serii cu anioni tetraedrici. Aceasta se bazează pe faptul că alţi compuşi cu anioni tetraedrici din aceeaşi serie au reţele izomorfe, pe baza informaţiilor provenite din difracţia de raze X pe pulbere. Comportarea particulară a compusului $[Fe(dipy)_3][ZnCl_4]$, care este o excepţie în ceea ce priveşte reacţia de migrare serveşte, aşa cum se va arata în secţiunea următoare ca o piesă specială a puzzle-ului constituit de procesul migrarii. Celula elementară romboedrică R3c este o consecinţă directă a faptului că atît anionul cît şi cationul posedă o axa de simetrie trigonală comună [30]

Cationul şi anionul complex prezintă o simetrie locală C_{3v}, care este un subgrup comun al grupurilor de simetrie D_3 si T_d (în care s-ar încadra în situaţia ideală separat cationul şi respectiv anionul complex). Cationul complex are o structură chirală, în timp ce sinteza a fost achirală. Aceasta conduce la o natură racemică a reţelei. Ambii cationi enantiomeri sînt prezenţi în cristal, alternînd în straturi de-alungul axei trigonale din cristal. În jurul unui cation complex există patru anioni foarte apropiaţi spaţial, unul dintre ei situîndu-se de -alungul direcţiei axei trigonale (speciile enantiomere conţin anionul de pe axa trigonală orientat pe direcţie opusă), iar ceilalţi trei distribuiţi între '*aripile*' *tris*-chelatului $[M(AA)_3]$. Anionii nu prezintă chiralitate, dar alternînd în straturi, îşi schimbă direcţia vîrfului poziţionat pe axa de ordinul 3. Înconjurarea unui anion complex este similară în sensul în care 1+3 cationi complcşi se găsesc în jurul unui anion. Detaliile de structură pot

[30] *International Tables Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, p267 – grup R_{3C} no. 161 (1966).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

fi observate în figurile 3.8 şi 3.9.

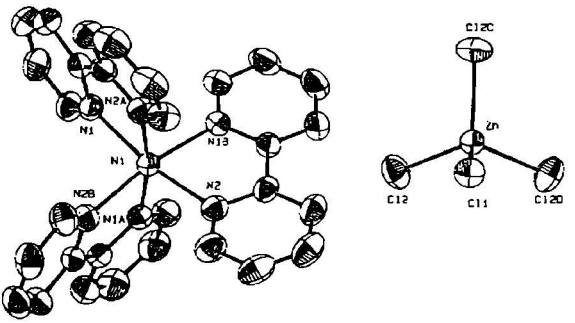


Figura 3.8: Unitatea moleculară din cristalul $[Ni(dipy)_3][ZnCl_4]$-diagrama Ortep.

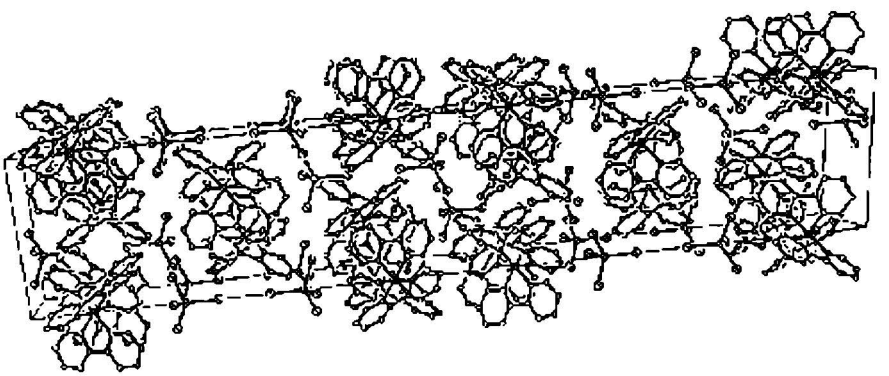


Figura 3.9: Celula elementară şi structura multistrat pentru sistemul cristalin al compusului $[Ni(dipy)_3][ZnCl_4]$ (Z=6).

Cunoaşterea structurii cristaline poate fi sursa de plecare în elucidarea unui mecanism posibil al migrării. Astfel, s-a presupus că schimbul de ligand pe parcursul reacţiei are loc între perechi vecine de catoni-anioni complecşi. Cei trei anioni complecşi orientaţi favorabili între planele determinate de ligandul chelatic în cationul complex par să fie potriviţi pentru captarea aminei atunci cînd aceasta se elimină termic. Asumînd aceasta presupunere, în spiritul celei mai economice, energetic, schimbări, anionul ce primeşte amina

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

nu poate fi cel care returnează perechea de anioni monoatomici cationului complex. Aceasta afirmaţie este susţinută de faptul că o singură cale de reacţie cu dublu sens va implica impiedicări sterice ale unităţilor în mişcare şi va ridica problema consecutivităţii. Mai mult decît atît, perechea de anioni monoatomici nu poate fi donată nici de ceilaţi doi anioni complecşi echivalenţi celui ce primeşte amina, deoarece aceasta ar implica o inversie a conformaţiei de tip "umbrelă"a fragmentului ipotetic$[Ni(AA)_2]$, precum şi o reorientare a poziţiilor coordinative rămase libere la ionul de Ni, către anionul complex ce oferă perechea de halogeni. O asemenea cale ar fi supusă unei interdicţii de spin, deoarece compuşii iniţial şi finali sînt paramagnetici, în timp de complexul de tranziţie plan-pătrat $[Ni(AA)_2]$, ar trebui să fie diamagnetic. În aceasta conjunctură pare probabil ca numai anionul complex situat într-un strat vecin în poziţie apicală (de pe axa trigonală) să fie capabil de retrocedare a halogenilor, cationului complex. În acelaşi timp, acesta ar putea să fie un potenţial receptor al unei amine provenite dintr-un cation complex situat în acelaşi nivel superior. Aceste consideraţii schiţeaza deja tabloul cooperativ al migrării: liganzii neutri migrează în interiorul aceluiaşi strat, în timp ce anionii halogenură migrează pe o direcţie perpendiculară pe aceste straturi. Ţinînd cont de chiralitarea cationilor, este uşor de imaginat că există două fluxuri opuse de anioni monoatomici ce se adresează cationilor din subreţelele de chiralitate opusă (figura 3.10).

Topologia unui strat din cristal (figura 3.11)poate fi schiţată ca o reţea de BN (azotură de bor) în care fiecare cation este înconjurat de către trei anioni şi fiecare anion de către trei cationi (figura 3.11). Singura cale în care cooperativitatea poate fi respectată în plan este o direcţie comună pentru toţi liganzii amină implicaţi în migrare. Există o degenerare de ordin trei al acestei coordonate colective, ceea ce conduce la o simplă şi aproximativă estimare a entropiei $\Delta S \sim 9$ kJ/ mol K. Aceasta valoare este mai mică decit cea dedusă într-un mod similar, $\Delta S = R \ln 4 \sim 11.52$ kJ/mol K, pentru migrarea liganzilor în cazul compuşilor analogi *'sarii lui Magnus'*, de tipul $[M(AA)_2][M(X)_4]$.

Rezolvarea structurii compuşilor izolaţi după procesul termocrom se constituie într-o dovadă certă a reacţiei de migrare (figura 3.12). Separarea compusului $[Ni(dipy)_2Cl_2]$a fost posibilă prin procedura reprezentată în schema următoare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

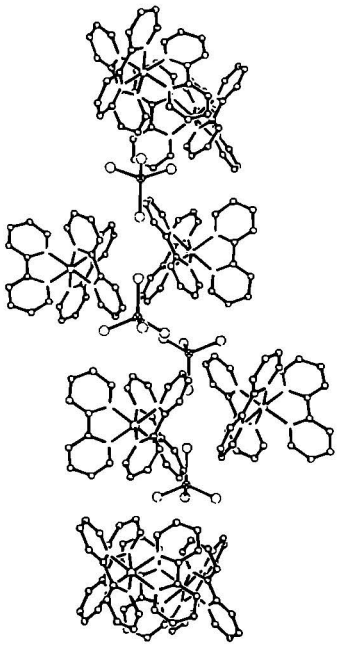
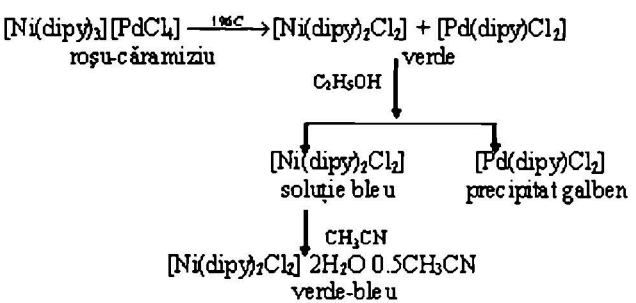


Figura 3.10: Detaliu de împachetare în cristal-evidenţierea celor două subreţele de chiralitate opusă în reţelele compuşilor $[M(dipy)_3][ZnCl_4]$, M=Ni, Fe.



Împachetarea în cristal pentru compusul $[Ni(dipy)_2Cl_2]$ $2H_2O$ $0.5CH_3CN$ (figura 3.12) evidenţiază interacţiile π-π dintre liganzii aromatici aparţinînd la unităţi moleculare diferite şi rolul acestora în stabilizarea energetică a reţelei. Mai mult decît atît, se poate presupune că stabilirea unor astfel de interacţii poate juca rolul unei forţe directoare în separarea fazelor, după finalizarea migrării, în cei doi compuşi neutri. Un rol echivalent ar putea fi jucat de reţeaua legăturilor de hidrogen, stabilite cu concursul moleculelor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

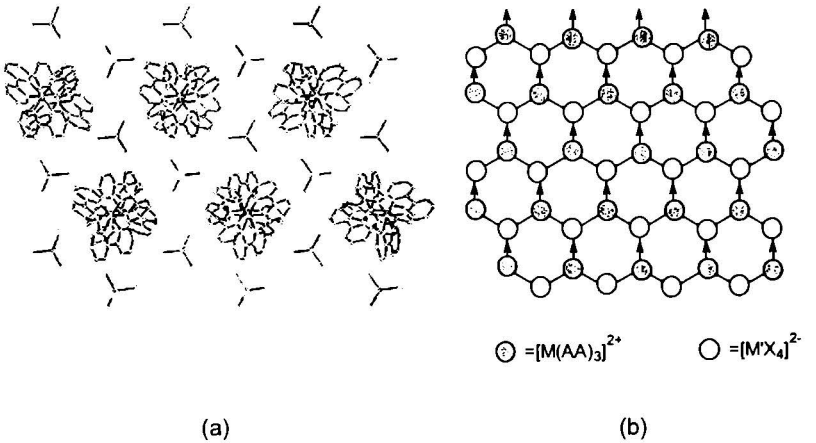


Figura 3.11: (a)Detaliu de împachetare în cristal pentru structurile izomorfe $[M(dipy)_3][ZnCl_4]$, M= Ni, Fe (perechi de cationi de chiralitate opusă înconjurate de straturi de anioni complecşi). (b)Topologia unui strat din cristal reprezentat schematic într-un plan.

de solvent.

NOTĂ: ELEMENTE ALE SIMETRIEI ROMBOEDRICE, R_{3c}

În considerarea datelor cristalografice se ţine seama că acestea se raportează de obicei în forma restrînsă, prezentînd doar punctele independente, din care pot fi produse alte seturi echivalente, prin aplicarea operatiilor de simetrie. Sînt implicate aici toate elementele grupului spaţial al celulei şi nu numai de operaţia de translare a celulei elementare în vederea construcţiei periodicităţii cristalului. În general, fiecare punct dat în forma standard a datelor de difracţie are o anumită multiplicitate care trebuie construită în acord cu grupul spaţial corespunzător.

Grupul R_{3c}(sau $C_{3v}{}^6$) aparţine sistemului romboedric şi multiplicitatea generală a unui punct situat în afara oricărui element de simetrie este de 6, cele aflate pe axa de ordin 3 , avînd doar multiplicitatea 2 (întrucit operaţiile acestei axe nu le mai deplasează). Reţeaua Bravais de tip romboedric se poate descrie în două moduri echivalente: fie cu cele 3 axe şi trei unghiuri egale (dar, în general, diferite de 90 ^{o}), a=b=c, α=β=γ, fie în sistem de referinţa hexagonal, cînd a=b$\neq$c, α=β=90^o, γ=120^o

Se va folosi în următoarea expunere sistemul de referinţă hexagonal. Simetria trigonală a sistemului romboedric corespunde orientării paralele în cristal a axelor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

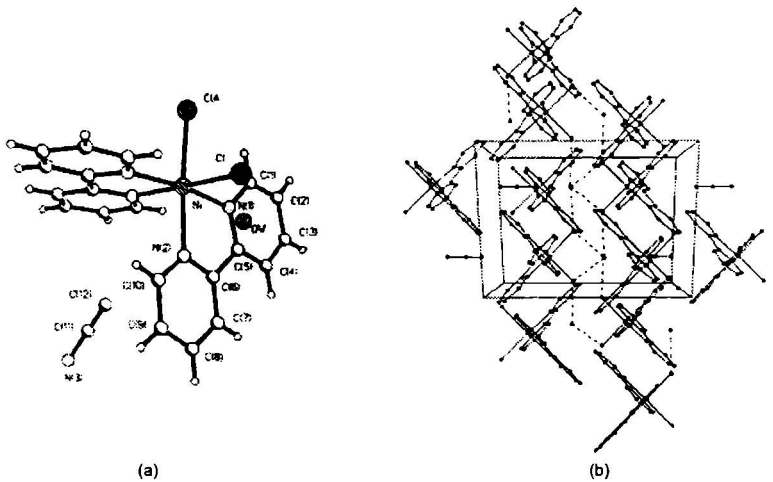


Figura 3.12: (a) Unitatea moleculară şi (b) împachetarea în cristal pentru compusul $[Ni(dipy)_2Cl_2]$ $2H_2O$ $0.5CH_3CN$ realizată prin concursul interacţiilor de tip 'stacking' aromatic.

de ordinul 3, atît ale cationului $[Ni(dipy)_3]^{2+}$, cît şi anionului $[ZnCl_4]^{2-}$ (după una din axele C_3 ale tetraedrului). Atît atomii de Ni, cît şi Zn, sînt situaţi pe axa cristalografică de ordin 3. Deşi simetria formală a unităţilor separate este D_3 pentru unitatile $[Ni(dipy)_3]^{2+}$ si T_d pentru $[ZnCl_4]^{2-}$, simetria locală efectivă este de tip C_{3v}. Figura 3.13 ilustrează construcţia proiecţiilor pe axele neortogonale a şi b ale sistemului trigonal.ale unui punct oarecare din planul (ab).

Alegînd punctul oarecare (v_1), de coordonate x, y, reprezentate prin lungimile x şi y în care acestea se proiectează pe direcţiile pozitive ale celor două axe neortogonale a şi b (cu unghi γ=120°), s-au reprezentat punctele ($\mathbf{y}$) si (v_3) rezultate din rotaţii C_3. Pentru proiecţiile primului punct s-au notat cu x_1 şi y_1, punctele de pe axe. Pentru aceleaşi puncte de proiecţie s-a dublat notaţia, alegînd în aceleaşi poziţii şi indicii p $_1$, respectiv q_1. Această notaţie suplimentară se face pentru a roti odată cu punctul şi axele iniţiale de proiecţie, deşi acestea nu mai sînt în continuare (în punctul rotit) noile axe de proiecţie. Totuşi, aceasta permite construirea unor sisteme de triunghiuri echilaterale, din care se pot deduce noile puncte de proiecţie (x_2, y_2) şi (x_3, y_3). De exemplu, rotind paralelogramul ($op_1v_1q_1$) (care este acelaşi cu cel al proiecţiei pe axe ($ox_1v_1y_1$)) se obţine paralelogramul ($op_2v_2q_2$). Pentru cel de-al doilea punct proiecţia pe axe este descrisă însă de paralelogramul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

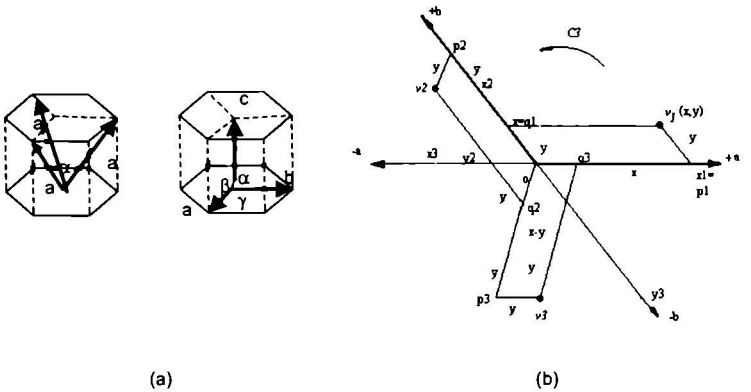


Figura 3.13: (a) referinţa romboedrică-stînga şi referinţa hexagonală-dreapta; (b)Proiecţiile pe axele neortogonale a şi b ale sistemului trigonal ale unui punct oarecare din planul (ab).

($ox_2v_2y_2$). Observînd că punctul din poziţia x_1 a axei a a fost mutat pe axa b (în direcţia sa pozitivă) în p_2, şi că distanţa dintre p_2 şi x_2 este de o lungime y, se deduce coordonata b, a punctului 2 ca fiind (x-y). De asemenea, proiecţia y_2 cade acum pe direcţia negativă a axei a , avînd lungimea y, deci coordonata a este –y (se vede în figura ca $y_2v_2=q_1v_1=x$, dar $y_2v_2=ox_2=x-y$; deci $q_2v_2=y$; de asemenea triunghiul q_2y_2o este isoscel avînd toate unghiurile de 60^o si deci $oy_2=y$).

Procedînd la o construcţie asemănătoare şi pentru punctul rotit v_3, deducem următoarele efecte ale rotaţiei trigonale, exprimate în proiecţia trigonală adecvată:

$$C_3(x,\ y)\ (-y,\ x-y) \longrightarrow C_3^2(x,\ y) \equiv C_3^{-1}(x,\ y) = (y-x,\ -x)$$

Aplicînd aceste transformari asupra fiecărui atom din sistemul dipy din coordonatele cristalografice, se poate construi geometria completă a unităţii trischelate. La fel, pentru cazul atomului Cl(1), pentru generarea bazei tetraedrului.

În afara acestor operaţii de reconstrucţie a entităţilor moleculare se mai adaugă şi alte operaţii de simetrie cristalină.De exemplu, trebuie observat că unitatea $[Ni(dipy)_3]^{2+}$, este chirală, dar dintr-o sinteza obişnuită rezultă un cristal racemic, deci grupul dat conţine operaţii ce descrie aceasta. Structura racemică rezultă din alternarea pe direcţia c a planelor conţinind unităţi trischelat de chiralitate diferită. Deplasarea pe directia c a planelor respective este de $\frac{1}{2}$ din lungimea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

acestei axe.

Luînd în considerare cele discutate, simetria trigonală şi natura racemică, rezultată ca fiecare punct să aibe multiplicitatea 6, sistemul de coordonate de mai jos descrie puncte echivalente prin simetrie:

$$A)\ 1.\ x, y, z \quad 2.\ -y,\ x-y,\ z \quad 3.\ y-x,\ -x,\ z$$
$$4.\ y-x,\ y,\ z+1/2 \quad 5.\ -y,\ -x,\ z+1/2 \quad 6.\ x,\ x-y,\ z+1/2$$

(ultimele trei puncte corespunzînd enantiomerizării primelor trei, la care se adaugă şi deplasarea pe verticală).

Punctele situate pe axa C_3 (în cazul prezentat Fe, Zn şi Cl(2) nu sînt afectate de operaţiile generale, multiplicarea lor limitîndu-se la deplasarea pe direcţia axei z, între planele asociate cu chiralitatea, multiplicitatea acestora fiind

$$B)\ 1.\ 0,\ 0,\ z$$
$$2.\ 0,\ 0,\ z+1/2$$

În fine, simetria R_{3C} a celulei elemenatre mai presupune faptul că fiecare punct (x, y, z), indiferent de poziţia faţă de axa C_3, mai este transportat în coordonatele (x+1/3, y+2/3, z+2/3) şi (x+2/3, y+1/3, z+1/3) din interioarul celulei. Cu aceste operaţii se poate reconstrui întreaga simetrie a celulei elementare, generarea simetrie de translaţie realizîndu-se prin adunarea de întregi h, k, l la valorile a, b, c ale fiecarei coordonate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.3 Mecanisme fizice ale termocromismului

3.3.1 Mecanisme şi modele fizice.

Mecanismele proceselor termocrome de natură fizică sînt în esenţă efecte vibronice. Aceasta pentru că, temperatura înseamnă mişcare la nivel atomic, vibraţie, iar termocromism înseamnă cuplarea structurii electronice cu mişcarea de vibraţie. Aspectele teoretice privind modelele vibronice au fost deja dezvoltate în capitolul dedicat valenţei mixte şi pot fi preluate în acelaşi formalism şi asupra fenomenelor termocrome. Efectele vibronice se încadrează în două tipuri generale: cazul degenerării- efect Jahn-Teller, destul de rar însă în formă pură- şi cel al *pseudo-* degenerării, efectul *pseudo* Jahn-Teller, mult mai răspîndit ca manifestare.[31] Sub incidenţa efectelor vibronice sistemul poate fi localizat într-unul din minimele echivalente şi devine distorsionat static, această situaţie realizîndu-se doar prin concursul *cooperativităţii,* sau poate fi delocalizat egal în ambele minime, în acest caz efectul vibronic fiind de tip dinamic. Termocromismul reprezintă consecinţa comutării între aceste două tipuri de stări, înregistrată la nivelul proprietăţilor optice.

Este bine cunoscut faptul că ionul de Cu(II) este un bun candidat atît pentru efecte Jahn-Teller propriu-zise cît şi pentru efectele *pseudo* Jahn-Teller. Ca atare, manifestări termocrome avînd această sursă fizică sînt întîlnite în sistemele de Cu(II).

Modelul de două stări al efectului pseudo Jahn-Teller dat în cap.II poate fi considerat prototip şi pentru problemele termocromismului. Amintim că în acest model avem nevoie de trei mărimi, K (constanta elastică nevibronică), V (constanta vibronică) şi Δ (parametrul de scindare a termenilor implicaţi). Efectul Jahn-Teller rezultă din formularea *pseudo* Jahn-Teller punînd $\Delta = 0$ in formulele 2.6-2.10 şi renunţînd la expansiunea perturbaţională (ce nu poate fi invocată în aceste condiţii), soluţiile canonice fiind relativ simple.

În principiu, experimentul poate pune la dispoziţie date din care se pot extrage parametrii modelelor vibronice, după cum este indicat mai jos.

Poziţia de echilibru a coordonatei de distorsiune (Q). În cazul dinamic, aceasta se află din extensia elipsoizilor termici din difracţia razelor X. Pentru a elimina ceilalţi factori ce pot afecta elipsoizii, în general se compară sistemul cu un sistem analog în compoziţia liganzilor, dar fără efecte vibronice (com-

[31] I. B. Bersuker , "*The Jahn Teller effect and vibronic interactions in modern chemistry*", Plenum, New York, (1984).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

plecşi de Ni(II),Zn(II)). Se pot determina astfel pe calea comparării cu "proba oarbă" lipsită de manifestări vibronice valori medii pătratice ale amplitudinii fiecărei vibraţii de întindere metal-ligand: $Q^2 = \sum_{i=1}^{6}(\Delta d_i^2)$ din dife-renţele între elipsoizii termici $<\Delta d_i^2> = \Delta U(Cu - L_i)_{i=1-6} - \Delta U(M - L_i)_{i=1-6}$, M = Ni(II), Zn(II). ($U$ desemnează componente carteziene corespunzătoare ale tensorului elipsoizilor termici. De exemplu pentru axa x : $U_{xx} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(x_i - \langle x\rangle)^2$, $\langle x\rangle = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}x_i$).

Mărimea barierei termice, egală cu energia efectului pseudo Jahn-Teller între minime se poate determina pentru complecşii de Cu(II) din variaţia rezonanţei paramagnetice electronice (RPE) cu temperatura.

Energia tranziţiilor optice termocromic senzitive furnizează informaţii despre parametrul Δ în cazul pseudo-efectului sau energiei de stabilizare Jahn-Teller în cazul efectului propriu zis. Spre exemplu, notînd cu E_{JT} energia de stabilizare Jahn-Teller se poate constata că valoarea sa este inclusă şi în celelalte benzi ale spectrului electronic. Astfel, dacă în cazul unui complex riguros octaedric tranziţia de cîmp al liganzilor este Δ_{Oh}, pentru sistemul distorsionat se poate scrie simplificat (neglijînd scindarea termenului T),$\Delta E_2 = \Delta_{Oh} + 2E_{JT}$, termocromismul, ca diferenţierea între spectrul sistemului octaedric şi cel distorsionat fiind determinat tocmai de termenul vibronic.

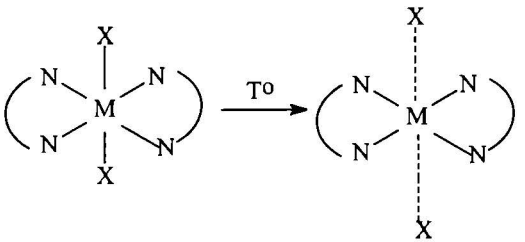
3.3.2 Mecanisme vibronice de dezordonare dinamică a conformaţiei chelatice.

Procesele de dezordonare dinamică care generează fenomene termocrome se întîlnesc în special la compuşii bis-diaminelor cuprului (II) şi nichelului (II) (diamina saturată), la tetra-clorocupraţi, tri-clorocupraţi. în primul caz, al compuşilor *bis* (diaminelor) cuprului (II), fenomenele decurg mai uşor (temperatura procesului termocrom fiind cu 70°C mai scăzută decît în cazul complecşilor de Ni(II)), datorită binecunoscutei abilităţi a ionului de Cu(II) de a manifesta efecte vibronice.[32]

Iniţial s-a crezut că fenomenul termocrom are loc prin modificarea cîmpului axial al liganzilor, prin procese de coordinare-decoordinare.

[32]D. R. Bloomquist, R. D. Willett, *Coord. Chem. Rev.*, *47*, 125 (1982).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



In realitate, variaţia cîmpului liganzilor are loc în planul ecuatorial.[33] Problema vibronică implicată este analogă celei prezentate anterior, suprafaţa energiei potenţiale avînd două minimuri, care corespund unei conformaţii (δ sau λ) a ciclului chelatic (figura 3.14).

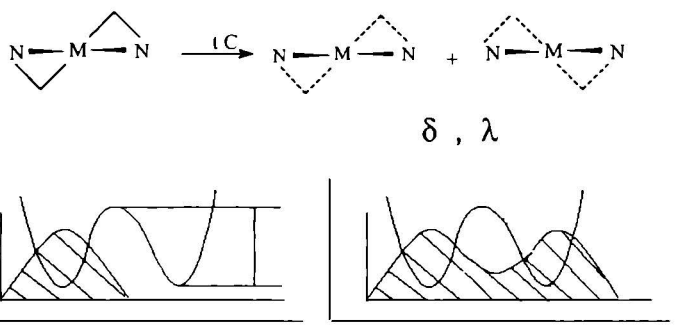


Figura 3.14: Schema efectelor vibronice ca determinante ale dezordonării dinamice şi termocromismului.

Pînă la o anumită temperatură, conformaţia este statică, sistemul fiind localizat într-unul din minime. La această stabilizare contribuie de multe ori şi substituirea cu grupări alchil a unui singur atom de azot al diaminei, în timp ce celălalt rămîne disponibil formării legăturilor de hidrogen cu anionul extern.[34] Peste o anumită temperatură se poate invinge bariera termică a suprafeţei potenţiale, aşa încît sistemul vizitează dinamic ambele conformaţii.

Un exemplu este complexul cuprului cu N,N dietil-etilendiamina (deen, ligand asimetric cu substituţie la un singur atom de azot). Complecşii sînt

[33] I. Grenthe, P. Paoletti, M. Sandstrom, S. Glinberg, *Inorg. Chem.*, *18*, 2687 (1979).

[34] (a) C. Simmons, *New J. Chem.*, *17*, 77 (1993). (b) J. H. Ammeter, H. B. Bargi, E. Gamp, V. Meyr-Sandrin, W. P. Jensen, *Inorg. Chem.*, *18*, 733 (1979).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de forma $M(deen)_2X_2$,unde M este Ni(II) sau Cu(II).[35] În funcţie de anionul X, se pot distinge două tipuri de procese termocrome: continuu, (schimbare graduală a culorii) sau discontinuu (cu schimbarea într-un interval restrîns, centrat pe temperatura critică).

Termocromismul discontinuu are loc în sisteme cu ioni capabili de dezordine,[36] cum ar fi NO_3^-, ClO_4^-, BF_4^-. Spectrul electronic al acestor complecşi de Cu(II) prezintă în general o bandă largă, fără detalii, cu maximul între 14000-22000 cm^{-1}, în funcţie de amină şi anion, cele mai mari valori obţinîndu-se pentru anioni slab coordinanţi. Banda principală observată conţine atît tranziţia x^2-$y^2 \leftarrow$ xy cît şi componentele x^2-$y^2 \longleftarrow xz$, yz. Separarea între cele două tipuri de tranziţii este de aproximativ 4000 cm^{-1} pentru halogenocomplecşi şi 2000 cm^{-1} pentru cei cu ClO_4^- şi BF_4^-.

Pentru înţelegerea fenomenelor dinamice ce au loc la nivelul ligandului sînt foarte utile studiile ce privesc variaţia formei liniilor RMN în fază solidă (RMN dinamic de bandă largă), această metodă constituindu-se într-o metodă de investigaţie foarte potrivită acestui tip de proces termocrom.[37] Astfel, după temperatura de tranziţie se înregistrează o îngustare cu 20-30% a semnalului de rezonanţă, deoarece în forma mediată a structurii contribuie mai puţine interacţii la procesul de lărgire a liniei. O mărime caracteristică a formei liniei este momentul de ordinul II. Există formule relativ simple de estimare a acestuia pentru aplicarea cărora este necesară doar cunoaşterea geometriei sistemului, celelalte mărimi fiind constante universale (g_N- factor Lande nuclear, μ_N – magneton nuclear). Cînd există mai multe conformaţii posibile, momentul dinamic se calculează ca o mediere a acestora.

$$M^2 = \frac{\int (H - H_0)^2 I(H)\, dH}{\int I(H)\, dH} \tag{3.19}$$

$$M^2\,(static) = \frac{6}{5} I(I+1) \cdot g_N^2 \cdot \mu_N^2 \cdot N^{-1} \cdot \sum_{j<k} r_{jk}^{-6} \tag{3.20}$$

$$M^2\,(dinamic) = \frac{3}{2} I(I+1) \cdot g_N^2 \cdot \mu_N^2 \cdot N^{-1} \cdot \sum_{j<k} \langle \langle 3\cos^2\theta_{jk} \rangle^2_{termic} \rangle_{pulbere} r_{jk}^{-6} \tag{3.21}$$

[35](a) P. Pfeiffer, H. Glaser, *J. Prakt. Chem.*, *151*, 134 (1938). (b) W. E. Hatfield, T. S. Piper, V. Klabunde, *Inorg. Chem.*, *2*, 629 (1963).

[36]L. Fabrizzi, M. Micheloni, P. Paoletti, *Inorg. Chem.*, *13*, 3019 (1974).

[37]R. J. Pylkki, R. D. Willet, H. W. Dodgen, *Inorg. Chem.*, *23*, 594 (1984).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Astfel, din cunoaşterea geometriei se poate calcula pentru un cation $[M(dieten)_2]^{2+}$ valoarea statică a momentului de ordin II, 23 G^2, iar cea dinamică, 12.7G^2. În tabelul următor sînt redate valorile determinate experimental pentru cîteva sisteme, observîndu-se o concordanţă de principiu cu cele teoretice, ceea ce confirmă mecanismul propus. Se mai observă că variaţia momentului este mai însemnată în sistemele de Cu(II), ca urmare a diferenţei privind cantitatea de mişcare, la compuşii Ni(II) fluxionînd doar atomii de carbon, pe cînd la cei de Cu(II) fluxionează şi atomul de N coordinat.

Tabel. Date ale dezordonării în complecşi cu deen=N,N dietiletilendiamină.

Compusul	T(°C)	^{1}H-RMN,G^2		R	^{19}F-RMN,G^2	
		M_2(s)	M_2(d),		M_2(s)	M_2(d)
$Cu(deen)_2(ClO_4)_2$	45	16	10	0.82	-	-
$Cu(deen)_2(BF_4)_2$	20	22	17.5	0.80	2.0	2.0
$Ni(deen)_2(ClO_4)_2$	95	13	11	0.85	-	-
$Ni(deen)_2(BF_4)_2$	110	15	10	0.67	4.0	4.0

Tabel. Date ale termocromismului în complecşi cu deen=N,N dietiletilendiamină.

Compusul	T(°C)	Variaţia culorii (cald→rece)
$Cu(deen)_2(ClO_4)_2$	45	roşu→albastru
$Cu(deen)_2(BF_4)_2$	20	roşu→violet
$Ni(deen)_2(ClO_4)_2$	95	galben→roşu
$Ni(deen)_2(BF_4)_2$	110	galben→roşu

Studii similare se pot face şi cu ^{19}F-RMN, în cazul în care contraanionul este tetrafluoroborat. În acest caz nu se înregistrează însă o variaţie a momentului de ordinul II, ceea ce arată că rolul anionului în tranziţia de fază este pasiv, nefiind implicat în dezordonarea dinamică.

Studii complementare pentru întelegerea termocromismului le oferă şi fenomenul de *piezocromism*[38] (variaţia culorii la aplicarea presiunii). Variaţia spectrală termocromă diferă faţă de cea piezocromă. Cum în ultimul caz mecanismul este cel al coordinării-decoordinării, variaţia piezocromă corespunzînd în general modificării plan pătrat-octaedru alungit, acelaşi mecanism se exclude pentru primul caz al termocromismului. Variaţia piezocromă are loc după o tranziţie de fază. În cazul compusului $[Cu(dieten)_2](ClO_4)_2$,

[38] K. L. Bray, H. G. Drrickamer, E A. Schmitt, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, *111*, 2849 (1989).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

la presiune normală, anionul ClO_4^- este necoordinat, sau, cel mult semicoordinat (distanţa Cu - $OClO_3$ 3.65 Å , pe cînd în forma de presiune înaltă distanţa Cu-anion devine 2.56 Å). Aceeaşi comportare (figura 3.15) o prezintă şi compuşii $[Cu(dieten)_2](BF_4)_2$ şi $[Cu(en)_2](BF_4)_2$.

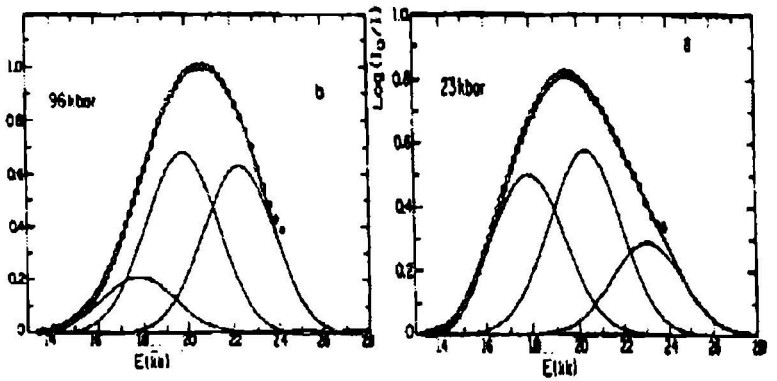


Figura 3.15: Spectrele de absorbţie ale compusului $[Cu(dieten)_2[(BF_4)_2$ la (a) 23 kbar şi (b) 96 kbar.

Revenind la termocromism, se cunosc şi cazuri în care este într-adevăr implicată coordinarea axială. Astfel, în sistemul $[Cu(dmen)_2](NO_3)_2$ anionul este coordinat atît în forma caldă cît şi în cea rece, dar fenomenul termocrom este de asemenea de tipul dezordonării dinamice în planul ecuatorial, aşa cum arată variaţia momentului de ordinul II al semnalului RMN.[39]

În cîteva sisteme cu liganzi macrociclici, de exemplu cu 1,5 diazaciclooctan (*daco*) se întîlnesc procese termocrome care sînt într-adevăr de tipul coordinare-decoordinare.[40] Ligandul *daco* are tendinţa deosebită de a forma geometrii plan pătrate aproape perfecte. Astfel, la complecşii de Ni(II) tranziţia termocromă se datorează unei schimbări a geometriei compusului plan-pătrat către octaedric, fiind totodată acompaniată de schimbarea de la diamagnetism la paramagnetism.[41]

[39] S. Kaner, A. Ghosh, N. Ray Chaudhuri, *Polyhedron*, *12*, 1311 (1993).
[40] S. Yamaki, Y. Fukuda, K. Sono, *Chem.Lett.*, 269 (1982).
[41] M. S. Hussain, J. Ahmad, M. Hoque, *Transition Met.Chem.*, *11*, 155 (1986).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.3.3 Mecanisme de variaţie continuă a geometriei cu temperatura.

Un caz special al efectelor dinamice este cel în care se întîlneşte o variaţie continuă a geometriei moleculare cu temperatura. Acest caz se conturează cînd unul dintre minimele asociate efectelor vibronice, dintr-o cauză externă (de exemplu stabilirea unei legături de hidrogen), devine diferit faţă de celălalt. În această situaţie, la temperatură joasă, sistemul se va afla preponderent în acel minum situat la energia cea mai mică. Cu creşterea temperaturii, se populează termic şi cel de al doilea minim. La temperaturi oarecare, existînd o diferenţiere energetică a celor două stări de echilibru, cu distorsiuni opuse, va apare şi o diferenţiere în popularile, n, ale acestora. Notînd cu A şi B cele două minimuri diferite, scriem:

$$n_A(T) = n_B(T)\, e^{\frac{\Delta E}{RT}} \tag{3.22}$$

Distorsiunea de echilibru observată experimental se va considera în mod simplu ca fiind media celor două stări de minim ale distorsiunii, ponderată prin populaţiile Boltzmann:

$$Q_{obs} = n_A(T)\, Q_{pJt} - n_B(T)\, Q_{pJt} \tag{3.23}$$

O altă simplificare cuprinsă mai sus este atribuirea aceleiaşi valori absolute a distorsiunii pentru ambele minime. La temperaturi ridicate, cînd factorul termic nu poate induce populări Boltzmann mult diferite ale celor două stări, distorsiunea observată va tinde spre $Q_{static} = 0$. La temperaturi foarte coborîte, distorsiunea are valoarea propriu-zisă Q_{pJt} , sistemul fiind localizat în minimul absolut. In aceste condiţii, energia de separare ΔE se determină din constanta de echilibru a variaţiei geometriei cu temperatura:

$$\Delta E = RT \ln K = RT \ln \left[\frac{(Q_{pJT} + Q_{static})}{(Q_{pJt} - Q_{static})} \right] \tag{3.24}$$

Variaţia cu inversul temperaturii a logaritmului constantei de echilibru descrie în bune condiţii o dependenţă liniară din panta căreia se determină valoarea ΔE.

Exemple interesante în care se evidenţiază experimental, prin difracţia razelor X dependenţa de temperatură a geometriei, exact în modul în care s-a descris mai sus, sînt reprezentate de sisteme conţinînd unităţi $[Cu(AA)_2(OXO)]^+$, unde AA=phen, dipy iar O-X-O reprezintă un ligand bidentat cu atomi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

donori oxigen (NO_2^-, CH_3COO^-).[42] În toate aceste sisteme se observă că la temperatură coborîtă, gruparea oxigenată bidentată este coordinată asimetric cu distanţe inegale Cu-O, în timp ce la temperatura camerei este coordinată simetric. Procesul de variaţie a geometriei se desfăşoară continuu cu temperatura, fără tranziţie de fază.

Forma în care există o coordinare simetrică a grupării oxigenate bidentată este analogă complexului de zinc, dar prezintă spre deosebire de acesta forme anomale ale elipsoizilor termici. Elipsoizii termici în acest caz sînt deosebit de alungiţi şi în mod curios această axă principală este orientată practic în lungul legăturii, ceea ce este neuzual (figura 3.16). În procesele obişnuite de dezordonare dinamică, aceasta are loc după grade libraţionale, aşa încît axele principale ale elipsoizilor termici tind să fie aliniate perpendicular pe legăturile chimice. Aceasta arată că geometria tinzînd spre C_{2v} a complecşilor de cupru este dinamic realizată prin superpoziţia a două configuraţii diferite cu asimetrii opuse ale coordinării, în timp ce la complecşii de zinc aceasta simetrie este statică.

In acelaşi timp, în complecşii de Cu(II) se înregistrează şi o dependenţă de temperatură a coordinării liganzilor amină, dar aceasta este mult mai puţin pronunţată decît în cazul ligandului oxigenat. Ca o ilustrare a variaţiei importante a geometriei oferim exemplul sistemului $[Cu(dipy)_2(ONO)]NO_3$, în care distanţele Cu - O la 20 K sînt 2.051 Å şi 2.536 Å, pe cînd la 296 K devin 2.230 Å şi 2.320 Å. Sistemele conţinînd ligand acetat prezintă în general distorsiuni mai marcante decît cele cu ligand nitro, ca urmare a faptului că Q_{pJT}, coordonata *pseudo*-Jahn-Teler, este mai mare în complecşii în care este implicată gruparea acetat. Interesant este că pentru sistemele deshidratate se evidenţiază elipsoizi termici mici şi aproape sferici, în timp ce o dependenţă anomală apare în analogii hidrataţi. Aceasta denotă că legăturile de hidrogen stabilite cu moleculele de solvatare sînt cele care conferă inechivalenţa minimelor energetice, arătată a fi importantă pentru mecanismul variaţiei cu temperatura a geometriei complexului. Se înregistrează şi o dependenţă de natura contraionului din reţea.

Folosind ecuaţiile 2.6-2.10, valabile şi în cazul proceselor termocrome fizice discutate aici, pentru sistemul $[Cu(dipy)_2(ONO)]NO_3$ avem Q_{pJT}=0.355 Å, Δ=5230 cm^{-1}, K=269000 cm^{-1} $Å^{-2}$, (0.53 mdyn $Å^{-1}$), şi V=11370 $cm^{-1}Å^{-1}$, valori care sînt rezonabile în raport cu ordinele de mărime aştep-

[42] C. Simmons, B. J. Hathaway, K. Amornjarusiri, B. D. Santorsiero, A. Clearfield, *J. Am. Chem . Soc.*, *109*, 1947 (1987).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

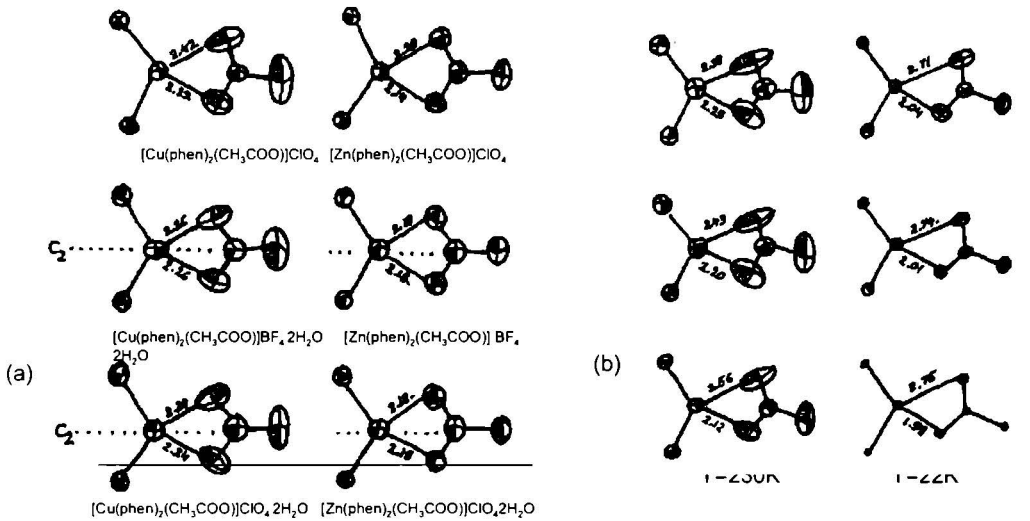


Figura 3.16: Diagrame ORTEP ale atomilor ecuatoriali (a) în seria complecşilor $[M(phen)_2(CH_3COO)]Y$ la 296 K (grupările acetat - dreapta, Cu(II) în mijloc şi N_{eq} - stinga); (b) în $[Cu(phen)_2(CH_3COO)]ClO_4$, pentru intervalul de temperatură 22-351 K.

tate pentru fenomenele descrise.

Un exemplu deosebit de variaţie a geometriei moleculare cu temperatura îl oferă complexul *trans*-$[Ni(cianurat)_2(NH_3)_4]$. [43]

La temperatura camerei, complexul are simetria D_{2h} cu ligandul cianurat plasat într-un plan ce bisectează unghiurile H_3N-M-NH_3. La răcire, unităţile cianurat se îndoaie în raport cu acest plan, ajungînd pînă la un unghi de 16^o la 139K. La temperaturi coborîte sistemul are simetria C_{2v}. Termocromismul are loc prin trecerea de la un grup centrosimetric în care tranziţiile *d-d* sînt interzise de paritate (dar fezabile prin amestec vibronic) la unul necentrosimetric, în care toate benzile cîştigă în intensitate (figura 3.17).

[43] L. R. Falvello, M. A. Hitchmann, F. Palacio, I. Pascual, A. J. Schultz, H. Stratemeier, E. P Urriolabeitia, D. M. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, *121*, 2808 (1999).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

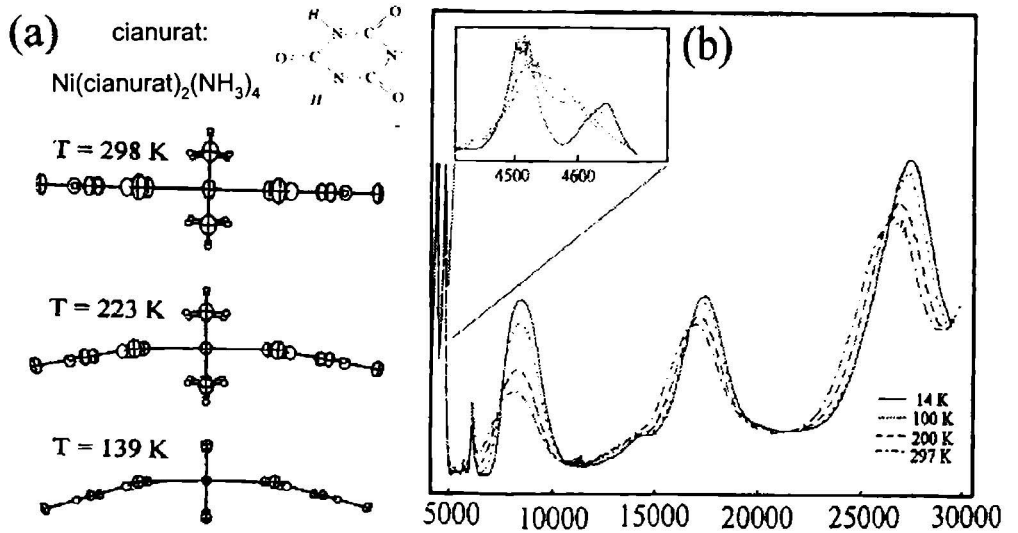


Figura 3.17: Variaţia geometriei moleculare (a) şi a spectrului electronic (b) cu temperatura pentru complexul Ni(cianurat)$_2$(NH$_3$)$_4$.

3.3.4 Termocromismul halocupratilor.

Complecşii anionici ai cuprului cu ioni halogenură, manifestă variate procese termocrome [44,45,46,47] al căror aspect exterior variază de la dezordonare dinamică pînă la modificarea geometriei de coordinare cu temperatura, mecanismul general fiind în toate situaţiile de sorginte vibronică.

Anionul complex $[CuCl_4]^{2-}$ este un exemplu tipic de modificare a geometriei de coordinare între extremele planar şi tetraedric.[48] Clorocupraţii tetraedrici au culoare portocalie, cum este cazul compusului Cs_2CuCl_4.[49] Geometria planară determină o coloraţie verde şi se întîlneşte practic fără excepţie doar în cazurile în care contra-ionii sînt capabili să formeze legături

[44]D. A. Anderson, R. D. Willett, *Inorg. Chim. Acta*, *8*, 164 (1974).

[45]S. A. Roberts, D. R. Bloomquist, R. D. Willett, H. Dodgen, *J. Am. Chem. Soc.*, *103*, 2603 (1981).

[46]G. Marcotrigiano, L. Manabue, G. C. Pellaconi, *Inorg. Chem.*, *15*, 2333 (1976).

[47]R. G. Hayter, F. S. Humiec, *Inorg.Chem.*, *4*, 1701 (1965).

[48]R. D. Wilett, J. A. Hagen, J. Lebsack, J. Morrey, *Inorg. Chem.*, *13*, 2510 (1974).

[49](a) L. Helmhotz, R. F. Kruh, *J. Am. Chem. Soc.*, *74*, 1176 (1952). (b) J. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, *40*, 11(1964).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de hidrogen. În multe cazuri apare geometria intermediară de tetraedru turtit[50] (ideal, în grupul D_{2d}). Cînd cationii au volum mic, apare tendinţa de a aborda structuri polimere cu coordinare 4+2 octaedrică.

O manifestare termocromă clasică o oferă tetraclorocupratul de bis-dietilamoniu,[51] care este verde la temperatura camerei şi se transformă reversibil în galben strălucitor printr-o tranziţie de fază la 43°C. Spectrul electronic constă într-o bandă largă la 11500 cm^{-1} cu un umăr la 16000 cm^{-1} (rezolvat la 9K în 9900, 12900, 15300 cm^{-1})[52] care se schimbă discontinuu după tranziţia de fază în două benzi la 7300 şi 10200 cm^{-1}. Faza verde este monoclinică, avînd o celulă elementară cu 12 centre de cupru de trei specii de simetrie diferite. Cationul se dezordonează dinamic, ducînd la ruperea legăturilor de hidrogen cu anionul şi la relaxarea din forma plan patrată către cea tetraedrică. Un fenomen de dezordonare a cationului are loc şi în complecşii cu $[ZnCl_4]^{2-}$, dar datele termodinamice arată de regulă o cantitate de mişcare mai mică decît în sistemul $[CuCl_4]^{2-}$. Aşadar, în cazul ultimului anion este implicată şi dezordonarea anionului complex. În forma caldă se întîlneşte o specie $[CuCl_4]^{2-}$ cu elipsoizii termici anormal de ampli, în comparaţie cu cealaltă specie din aceeaşi reţea şi mai ales cu speciile din reţeaua formei reci. Aceşti elipsoizi evidenţiază activitatea dinamică după o coordonată de instabilitate vibronică, în sensul celor discutate anterior.(figura 3.18)

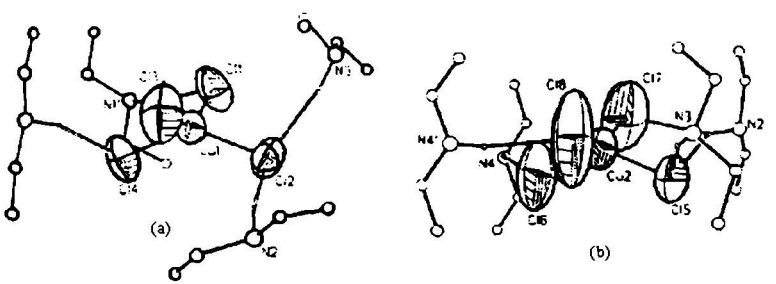


Figura 3.18: Anioni neechivalenţi $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$ (în faza de temperatură înaltă)

Procesul se poate studia şi după variaţia formei liniei RPE cu tempe-

[50] D. W. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, *21*, 93 (1976).

[51] D. R. Hill, D. W. Smith, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, *36*, 466 (1974).

[52] D. R. Bloomquist, M. R. Pressprich, R. D. Willet, *J. Am. Chem. Soc.*, *110*, 7391 (1988).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ratura şi susceptibilitate magnetică. Pentru contribuţia geometriei se poate calcula un moment de ordin II al liniei, analog cu cel discutat la RMN, cu deosebirea implicării constantelor universale ale electronului. Interacţiile de schimb (prin partea lor antisimetrică -Dzialoshinsky-Morya) ar duce la o dependenţă liniară de temperatură a momentului de ordin II. Aceasta nu se înregistrează experimental decît la temperaturi foarte joase, la temperaturi mai ridicate, atît forma caldă, cît şi forma rece prezentînd dependenţă exponenţială. Aceasta atestă rolul deformării anionului în determinarea semnalului de rezonanţă. Acesta manifestă o variaţie bruscă în jurul temperaturii de tranziţie, dependenţa de temperatură a acesteia constituindu-se într-o altă metodă de vizualizare şi studiu al procesului termocrom.

Tetraclorocupratul de bis(N-metilfenetil-amoniu) se transformă la 80° C din galben în verde. Această tranziţie este datorată unei conversii între forma plan-patrată şi cea tetraedric distorsionată a anionului.[53] Forma planară apare aproape pură, izolată, fără contribuţii axiale ale cîmpului liganzilor. În aceleaşi condiţii, cationii sînt ordonaţi, stabilind legături de hidrogen cu anionii. Acestea sînt distruse în faza de temperatură crescută, cînd se manifestă o dezordine dinamică a cationilor. Geometriile celor două forme sînt reprezentate în figura 3.19.

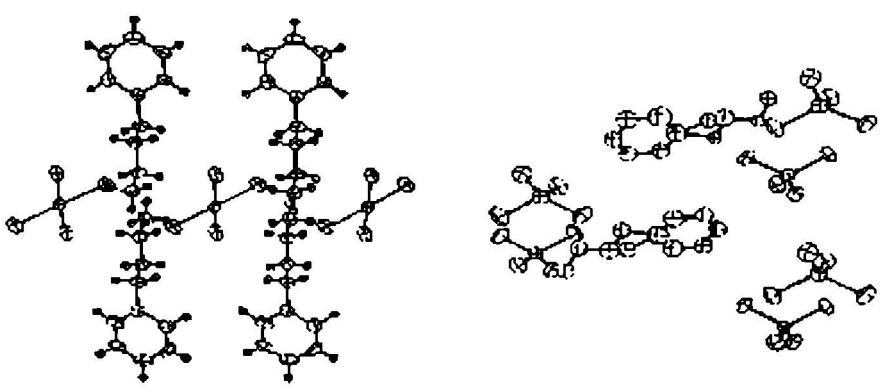


Figura 3.19: Formele complexului bis(N-metilfenetilamoniu) tetraclorocuprat: rece (plan pătrat) în stînga şi caldă (tedraedru turtit) în dreapta.

[53]R. L. Harlow, W. J. Wells III, G. W. Watt, S. H. Simonsen, *Inorg. Chem.*, *14*, 1768 (1975).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

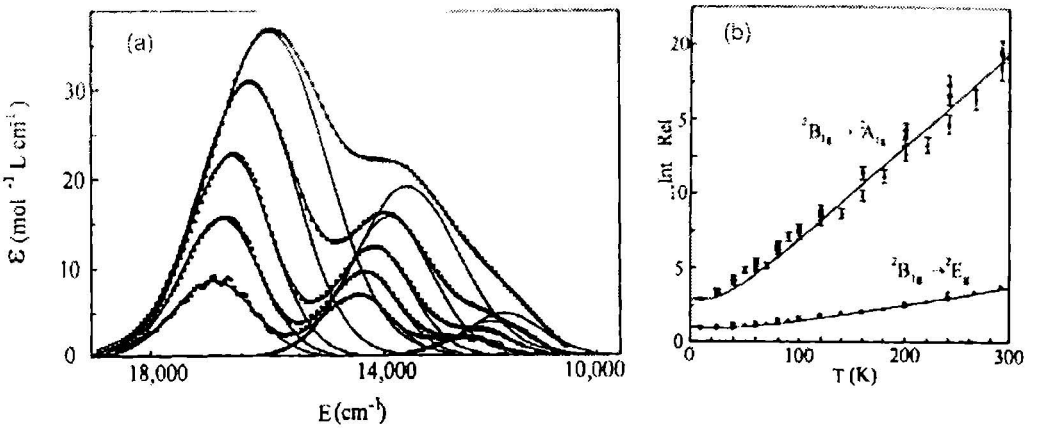


Figura 3.20: a) Variaţia spectrului electronic cu temperatura pentru complexui bis-(N-metilfenetilamoniu) tetra-clorocuprat, în ordinea creşterii temperaturii (10, 60, 100, 200 şi 298 K). b) Variaţia cu temperatura a intensităţii celor două benzi dominante.

Termocromismul sistemului menţionat mai sus este marcat atît de schimbarea cîmpului liganzilor cît şi de a mecanismului intensităţii. Spectrul complexului planar constă în componente la 16900, 14300, 12500 cm^{-1}, corespunzătoare simetriei tetragonale.[54] Forma fierbinte are drept caracteristică o bandă largă la 9100 cm^{-1} specifică ionului tetraedric. Schimbarea globală a spectrului şi variaţia suprafeţei pentru cele mai intense două benzi se observă în figura 3.20.

In ciuda prejudecăţii că spectrele sistemelor de cupru(II) sînt inabordabile din cauza efectului Jahn-Teller, o bună parte din variaţiile termocrome ale unităţilor tetraclorocuprat[55] se pot trata în cadrul cîmpului liganzilor folosind spre exemplu modelul numit al acoperirii angulare(AOM).[56,57]

Construim variaţia între tetraedric (T_d) şi plan patrat(D_{4h}), prin considerarea unghiului θ, figura 3.21, unghi ce devine θ=0 pentru plan patrat, iar pentru tetraedru perfect este (1/2)arccos[$1/\sqrt{3}$], în radiani, ~35.26 în grade (sau (1/2)(180-109.5)).

[54]R. G. McDonald, M. A. Hitchman, *Inorg. Chem.*, *25*, 3273 (1986).

[55]R. G. McDonald, M. J. Riley, M. A. Hitchman, *Inorg. Chem.*, *27*, 894 (1988).

[56]C. K. Jorgensen, "*Modern Aspects of Ligand Field Theory*", North Holland, Amsterdam, The Netherlands, (1971).

[57]A. J. Bridgeman, M. Gerloch, *Progr. Inorg. Chem.*, *45*, 179 (1997).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

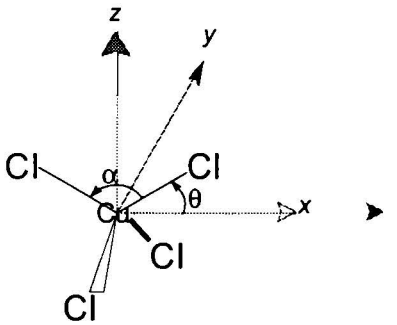


Figura 3.21: Orientarea axelor şi parametrii angulari pentru considerarea geometriei generale de tetraedru turtit.

Este mai comod de folosit unghiul $\alpha = \pi/2\text{-}\theta$ (jumatate din unghiul Cl-Cu-Cl), în funcţie de care sînt exprimate mai jos energiile AOM ale tranziţiilor:

$$E_{z^2}(\alpha) = 3e_\sigma \sin^4(\alpha) - 4e_\sigma \left(\cos^2(\alpha) - 1/2\sin^2(\alpha)\right)^2 - 2e_\pi \sin^2(2\alpha) + \\ +16e_{ds}\left(\cos^2(\alpha) - 1/2\sin^2(\alpha)\right)^2 - 13.3e_{dp}\sin^2(\alpha)\cos^2(\alpha) \quad (3.25)$$

$$E_{xy}(\alpha) = 3e_\sigma \sin^4(\alpha) + e_\pi(\sin^2(2\alpha) - 4\sin^2(\alpha)) - 13.3e_{dp}\sin^2(\alpha)\cos^2(\alpha) \quad (3.26)$$

$$E_{xzyz}(\alpha) = 3e_\sigma(\sin^4(\alpha) - 1/2\sin^2(2\alpha)) + e_\pi\left(\sin^2(2\alpha) - 2\cos^2(2\alpha) - 2\cos^2(\alpha)\right) \quad (3.27)$$

Pe lîngă parametrii AOM obişnuiţi (e_σ şi e_π) se observă că mai apar parametrii e_{sd} şi e_{pd} care descriu efecte aşa numite ale interacţiei *s-d* şi *p-d*. Efectul interacţiei *s-d* apare în cazul simetriilor în care orbitala *s* are aceeaşi reprezentare ca una din orbitalele *d*. În cazul plan pătrat, la fel ca şi pentru tetraedru turtit, aceasta este orbitala d_{z2}. Efectul coborîrii energiei d_{z2}, prin interacţia *s-d*, deci din raţiuni exterioare cîmpului liganzilor este important pentru sistemele care se apropie de configuraţia planară, dar mai puţin semnificativ pentru geometrii intermediare de tetraedru turtit. Există în principiu şi posibilitatea interacţiei *p-d*, dar ca magnitudine aceasta este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mai putin importantă (separarea *p-d* fiind mai mare decît *s-d*). Oricum, în formulele de mai sus sînt incluse toate aceste efecte şi avînd parametri corespunzători. Acestea descriu satisfăcător variaţia energiei tranziţiilor *d-d* ca funcţie de geometria sistemului. În figura 3.22 este reprezentată variaţia energiilor tranziţiilor de la x^2-y^2 la celelalte orbitale *d*), în kK (1000cm^{-1}), în funcţie de unghiul θ (în radiani):

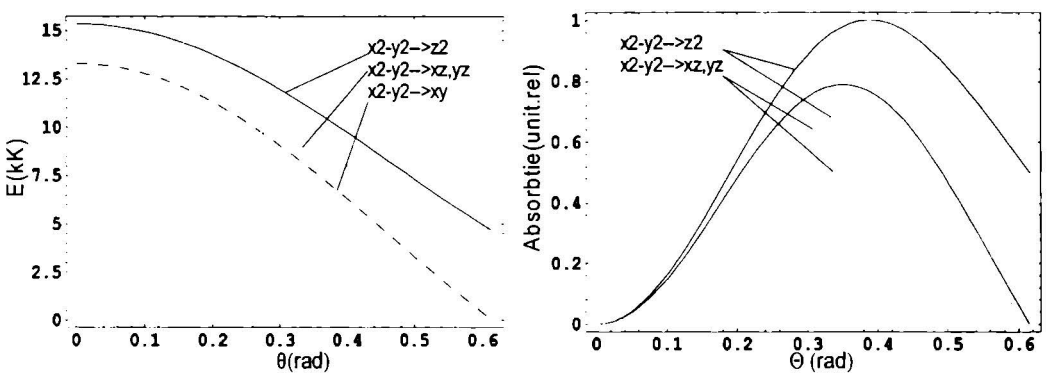


Figura 3.22: (a) Energiile tranziţiilor d-d pentru sistemul $[CuCl_4]^{2-}$, funcţie de geometrie. (b) Intensităţile tranziţiilor la z^2 respectiv xz,yz, calculate faţă de unghiul θ:-curbele superioare-calcul complet; curbele inferioare-calcul parţial (contribuţia ligand-ligand).

Parametrii luaţi sînt rezultaţi din fitarea modelului la spectre experimentale *d-d* pentru un număr mare de tetraclorocuprati, în aria completă a geometriilor dintre tetraedru şi plan-pătrat, cu valorile: e_σ =5.03 kK, e_π =0.900 kK şi e_{ds}=1.32 kK, e_{dp}=0.16 kK (1kK=1000 cm^{-1}).

Energiile tranziţiilor $x^2-y^2 \leftarrow z^2$, $x^2-y^2 \leftarrow$ xz,yz (identice) şi $x^2-y^2 \leftarrow$ xy sînt calculate ca diferenţele formulelor AOM pentru orbitalele implicate în tranziţie, folosind formulele standard pentru elementele matricii 5x5 a perturbarii orbitalelor *d* în cîmpul liganzilor :

$$\langle \psi_i | V_{LF} | \psi_j \rangle = \sum_L \sum_\lambda D_{i\lambda}^{(L)} D_{j\lambda}^{(L)} \cdot e_\lambda^L \qquad (3.28)$$

Formularea AOM conţine presupunerea aditivităţii după liganzi (sumarea după L) şi tipuri de legături (λ=σ, π, eventual δ) a unor efecte energetice,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ce constituie parametrii modelului $\left(e_\lambda^L\right)$, construcţia presupunînd utilizarea formulelor trigonometrice, ale rotaţiei orbitalelor d, ca funcţie de coordonatele fiecărui ligand $(D_{i\lambda}(L))$. Modelele de cîmp al liganzilor nu descriu intensitatea spectrală. Totuşi cadrul AOM permite construcţii suplimentare abordînd o estimare aproximativă a momentelor de tranziţie printr-un model fenomenologic în care sînt implicaţi ca parametri coeficienţii de amestec metal-ligand, de tip σ şi π (aici cu valorile fitate C_σ=0.39, C_π=0.31) şi valorile integralelor de acoperire (S_σ=0.08 şi S_π=0.04).

Formula componentelor orbitale ale momentelor de tranziţie după polarizarea x se obţine într-o formulă paralelă celei AOM pentru energii, în care termenul e_λ^L, a fost înlocuit prin cantitatea $(x_L - x_M) \cdot i_\lambda^L$, unde $c_\lambda^L S_\lambda^L + \left(c_\lambda^L\right)^2 = i_\lambda^L$, anume:

$$M_x(i,j) = \langle \psi_i | \, x \, | \psi_j \rangle = \sum_L \sum_\lambda D_{i\lambda}^{(L)} D_{j\lambda}^{(L)} (x_L - x_M) \cdot i_\lambda^L \tag{3.29}$$

Pentru direcţiile y şi z formulările sînt similare. În acest cadru se pot obţine următoare particularizări ale momentelor de tranziţie pentru tetraclorocuprat:

$$\begin{aligned} M_{Z(z^2)} &= -\sqrt{3} R \sin(\theta) N1(\theta) N2(\theta) \cdot \\ &\quad \cdot \left(C\sigma^2 \cos^2(\theta) \left(1 - 3\sin^2(\theta)\right) + C\pi^2 \sin^2(2\theta) \right) \end{aligned} \tag{3.30}$$

$$M_{X(xz)} = M_{Y(yz)} = R \cos(\theta) N1(\theta) N3(\theta) \cdot \tag{3.31}$$

$$\cdot \left(3C\sigma^2 \cos^2(\theta) \sin(2\theta) - C\pi^2 \sin(4\theta) \right) / 2 \tag{3.32}$$

unde mărimile N sînt factori de normare ai orbitalelor:

$$N1(\theta) = 1 / \sqrt{\left(1 + 3C\sigma^2 \cos^4(\theta) + C\pi^2 \sin^2(2\theta)\right)} \tag{3.33}$$

$$N2(\theta) = 1 / \sqrt{\left(1 + C\sigma^2 \left(1 - 3\sin^2(\theta)\right)^2 + 3C\pi^2 \sin^2(2\theta)\right)} \tag{3.34}$$

$$N3(\theta) = 1 / \sqrt{\left(1 + (3/2)C\sigma^2 \sin^2(2\theta) + 2C\pi^2 \left(\cos^2(2\theta) + \sin^2(\theta)\right)\right)} \tag{3.35}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Intensitatea unei tranziţii (aria benzii) este proporţională cu energia tranziţiei şi cu pătratul momentului de tranziţie: $f^{(r)}_{a\to b} \approx \nu_{a\to b} M^2_{ab}(r)$. Indicii (r) în formula anterioară denotă că mărimile implicate constau din cele 3 componente $(x,\ y,\ z)$ ale unui vector.

Estimarea de mai sus a momentelor de tranziţie se limitează doar la mecanisme valide în cadrul necenstrosimetric şi nu include efectele vibronice ce permit depăşirea interdicţiei Laporte. Cu aceste funcţii s-a generat suprafaţa din figura 3.23 care are pe una din direcţii energiile (exprimate în kK), iar pe cealaltă unghiul θ (aşa încît secţiunile pe această direcţie simulează variaţia spectrului $[CuCl_4]^2$ cu distorsiunea. Se observă că spec-

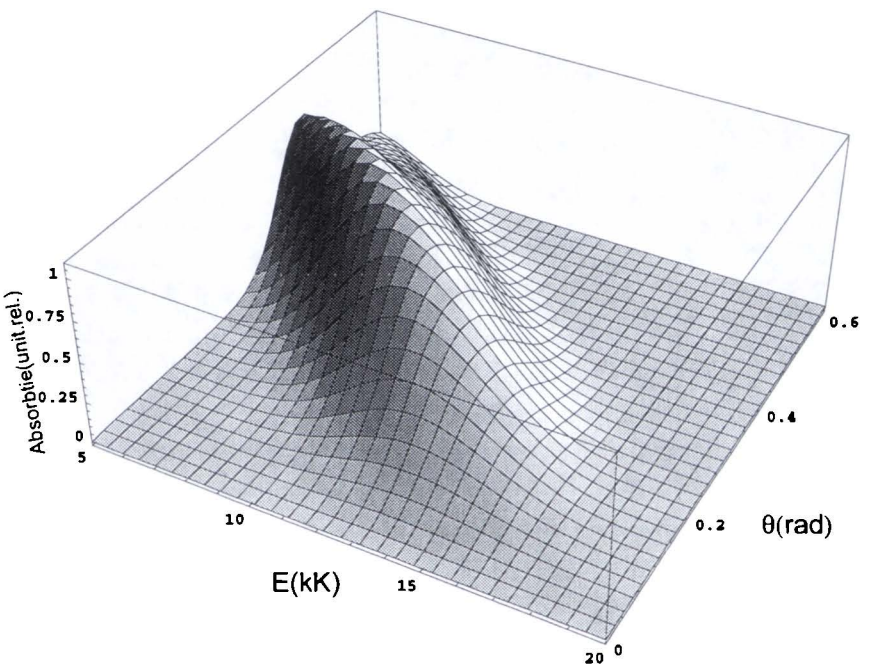


Figura 3.23: Variaţia ipotetică (modelată) a spectrului $[CuCl_4]^2$, cu geometria, în domeniul energetic 5-20kK. Absorbţia are unităţi arbitrare. Simularea a fost efectuată cu gaussiene de intensitate totală calculată în modelul descris şi lărgimea de 2 kK.

trul se anulează la $\theta = 0$, deoarece grupul D_{4h} are centru de inversie şi nu mai există contribuţii statice la intensitate (interdicţia de paritate), caz în care intensitatea reală rezultă din contribuţii, vibronice, neincluse în mo-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

delul de faţă. Se observă ca spectrul tinde să se atenueze şi pentru limita tetraedrică, aceasta întrucît energiile tranziţiilor scad înspre zona IR (tranziţia la d_{z2} devenind, energetic, zero, datorită unificării cu d_{x2-y2}, în orbitalele e, tetraedrice), aşa cum se vede în figura 3.22 a. În acelaşi timp, deoarece intensitatea tranziţiei este proporţională şi cu energia sa are loc şi o scădere a intensităţii, concomitent cu deplasarea spre roşu a benzii.

Un exemplu aparte de proces termocrom de natură vibronică este prezentat de triclorocupratul de izopropilamoniu, brun la temperatura camerei, ce îşi schimbă reversibil culoarea către portocaliu la 51^{o}C.[58] Fenomentul este practic un efect Jahn-Teller de bandă, în care un lanţ omogen se tranformă într-unul alternant (distorsiune Peierls). Forma distorsionată, de temperatură joasă, constă într-o structură ce poate fi caracterizată ca înlăţuire de unităţi $[Cu_2Cl_6]^{2-}$ aproape plane[59] stivuite astfel încît fiecare ion de cupru este pentacoordinat prin concursul unui ligand clorură de la o unitate dimeră vecină. (figura 3.24). Cristalul este triclinic. Faza de temperatură crescută este mai simetrică, anume monoclinică. Structura moleculară este un lanţ de octaedre unite prin feţe, două din cele trei punţi halogenură fiind echivalente, pe cînd cea de-a treia este uşor asimetrică datorită apropierii cationilor. Pentacoordinarea din forma rece este datorată faptului că legătura de hidrogen previne apropierea celui de-al şaselea ligand. Hexacoordinarea este dobîndită prin relaxarea acestor interacţii prin dezordonarea termică a cationului, aşa cum o dovedeşte îngustarea bruscă a liniei în spectrele RMN. Resonanţa RPE indică o anizotropie în faza de temperatură joasă.

[58](a) H. Remy, G. Laves, *Ber. Bunseuges Phys. Chem.*, *66*, 401 (1933). (b) S. A. Roberts, D. R. Bloomquist, R. D. Willet, H. W. Dodgen, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 2603.

[59]R. D. Willet, J. Chem. Phys., 44, 39 (1966).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

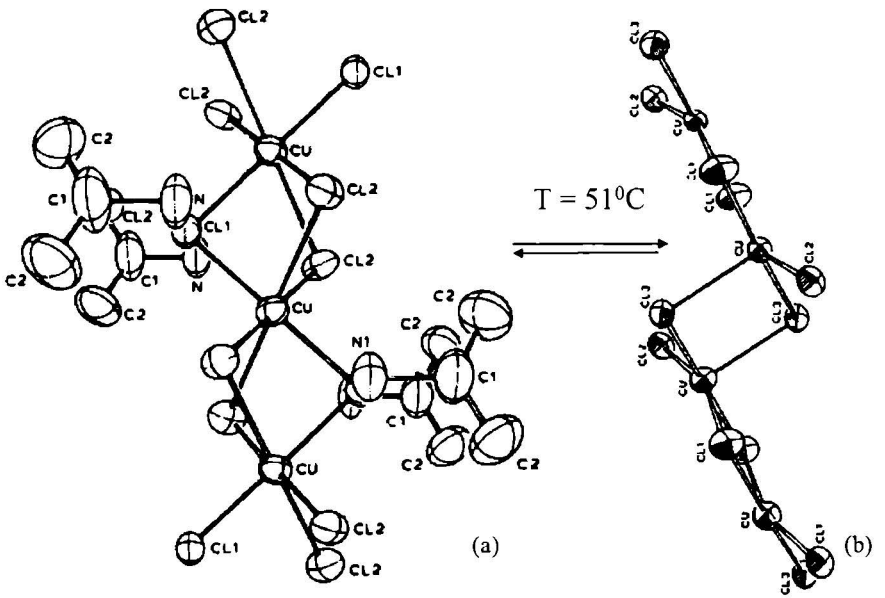


Figura 3.24: Modificarea structurală în sistemul (izopropil amoniu)$CuCl_3$ ce are forma unei distorsiuni Peierls de la un lanţ omogen în forma caldă (a) la un lanţ alternant în forma rece (b).

3.3.5 Termocromism prin activitatea stereochimică a perechii neparticipante.

Multe din reţele solide (oxizi,[60,61] halogenuri[62]) ale metalelor netranziţionale în stare subvalentă prezintă transformări de fază acompaniate de modificarea culorii, datorate efectului *pseudo* Jahn-Teller (de obicei manifestat în raport cu simetria cubică). Aceste fenomene se mai pot ca determinate vibronic de modificarea tipului de distorsiune a perechii neparticipante localizată pe metal.[63] Banalizat, pentru un centru MX_6, acest tip de efect reprezintă hibridizarea orbitalelor s şi p, cu localizarea unei perechi de electroni neparticipanţi pe direcţia unei muchii a octaedrului (situaţie în care se obţin minime

[60]G. Gattow, H. Schroeder, *Z. Anorg. Allgem. Chem., 318*, 176 (1962).
[61]G. Gattow, D. Schultz, *Z. Anorg. Allgem. Chem., 328*, 44 (1964).
[62]J.Barrett, S. A. Bird, J. D. Donaldson, J. Silver, *J. Chem. Soc. A.*, 3105 (1971).
[63]W. J. A. Maaskant and I. B. Bersuker, *J. Phys. Cond. Matter, 3*, 37 (1991.)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

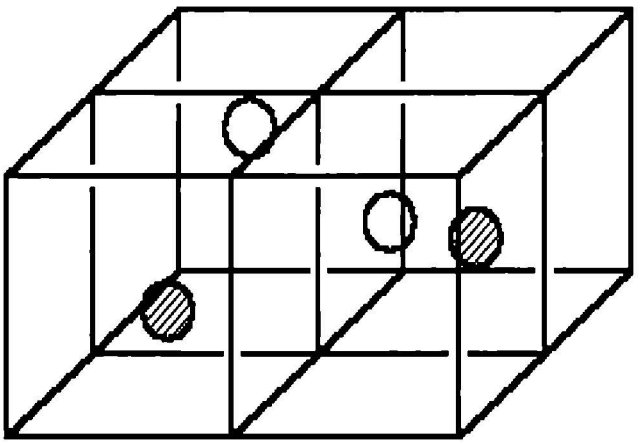


Figura 3.25: Poziţia acentrică a ionilor metalici în α-PbO

digonale), fie direcţionarea spre o faţă (minim trigonal), sau către un ligand (maxim tetragonal). Distorsiunile asociate sînt ieşirea metalului din centrul octaedrului, lărgirea deschiderii unei muchii sau feţe, sau modificarea lungimii unei legături. Intuitiv, în acord cu regulile modelului VSEPR, minimul trigonal ar fi cel favorizat. În realitate distorsiunile şi efectele sînt mai complicate. În toate aceste cazuri distorsiunile sînt statice, procesele avînd loc prin concursul cooperativităţii dintre centrii reţelei (stabilită prin liganzii comuni). Sistemele cu centre MX_8 prezintă tendinţele inverse în ordonările maxim vs. minim pentru extremelor trigonale vs. tetragonale (ultimul devine minim).

Reprezentative sînt cazurile InCl, şi PbO. Ambele sisteme se încadrează în manifestarea extinsă pe reţea a distorsiunilor datorate efectului de tip $(A_{1g} + T_{1u}) \otimes t_{1u}$. Stările A_{1g} şi T_{1u} pot fi puse în relaţie cu configuraţiile s^2 respectiv *sp* ale ionului metalic în stare de oxidare subvalentă.[64]

Modificaţia roşie α-PbO, tetragonală (a=3.955 Å, c=4.998 Å, Z=2, P4nmm)[65] poate fi prezentată sub forma unor distorsiuni acentrice(t_{1u}) de la referinţa cubică ideală de tip CsCl, prin care ionul metalic se apropie de una din feţele cubului $[PbO_8]$, existînd o ordonare antifero-distorsivă a sensurilor opuse

[64] J. K. Burdett, J. H. Lin, *Acta Cryst.*, *B37*, 2123 (1981).

[65] A. Moore and Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, *63*, 1392 (1941).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ale acestor alunecări (figura 3.25). Faza galbenă β-PbO, (peste 488°C), ortorombică (a=5.476 Å, b=4.743 Å, c=5.876 Å , P_b2_1)[66], conţine distorsiuni avansate, în care ionul metalic se apropie de o muchie. Această comportare este oarecum contrară unei tendinţe aşteptate de simetrizare, prin promovarea termică a efectului pseudo Jahn-Teller dinamic şi a medierii corespunzătoare la simetria înaltă.

Un caz relaţionat de efect $(A_{1g}+T_{1u})\otimes t_{1u}$(figura 3.26) şi activitate stereochimică a perechii neparticipante în reţele este al clorurii indiului(I), InCl, în care poliedrul de referinţă al coordinării este un octaedru, iar reţeaua ideală de tip NaCl. Totuşi, tabloul distorsiunilor reale din InCl este foarte complex.[67, 68] InCl, are o forma α, galbenă, stabilă sub 390 K şi o formă β, roşie.[69,70] Forma $\alpha-$InCl este cubică, dar foarte complexă, avînd 32 de unităţi moleculare pe celula elementară şi existînd 4 tipuri cristalografice diferite de atomi de In şi atomi de Cl. Două dintre octaedrele $[InCl_6]$ sînt distorsionate clar trigonal, unul aproape trigonal şi altul aproape digonal. Grupul spaţial este un subgrup al celui al NaCl. După tranziţia de fază de ordinul I, forma β rezultată posedă o structură ce poate fi privită ca derivînd din cea a NaCl prin înlănţuirea de straturi duble de anioni şi cationi prin perpendiculara pe axa de ordin 4. Această structură nu este un subgrup al structurii NaCl. Toţi atomii de In sînt echivalenţi stereochimic, în înconjurare aproape tetragonală, (C_{4v}) cu un ligand mai depărtat şi uşor deplasat lateral, în scopul înlănţuirii octaedrelor. Probabil, dar dificil de cuprins în teorie, această forma este stabilizată de efecte entropice suplimentare. În mod clar, tranziţia de fază conduce sistemul între diferite tipuri de distorsiuni statice prezise de modelul vibronic adecvat structurii electronice.[71]

3.3.6 Efecte vibronice cooperative.Tranziţii de fază.

In foarte multe situaţii însoţite de termocromism, ca tranziţiile de spin şi în genere orice tip de bistabilităţi este invocat rolul cooperativităţii. Incercînd

[66] J.Byström, *Arkiv. Kemi. Mineral. Geol., 17B*, 1 (1943).

[67] a) C. P. Van der Vorst , G. C. Verschoor, and W. J. A. Maaskant, *Acta Cryst., B34*, 301 (1980). b) W. J. A. Maaskant, *New. J. Chem., 17*, 97 (1993).

[68] N. W. Alcock, *J. Solid. State. Chem., 44*, 347 (1982).

[69] J. M. Van der Berg, *Acta Cryst., 20*, 905 (1966).

[70] C. P. Van der Vorst , G. C. Verschoor, and W. J. A.Maaskant, *Acta Cryst., B34*, 301 (1980). .

[71] W. J. A. Maaskant, *New. J. Chem., 17*, 97 (1993).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

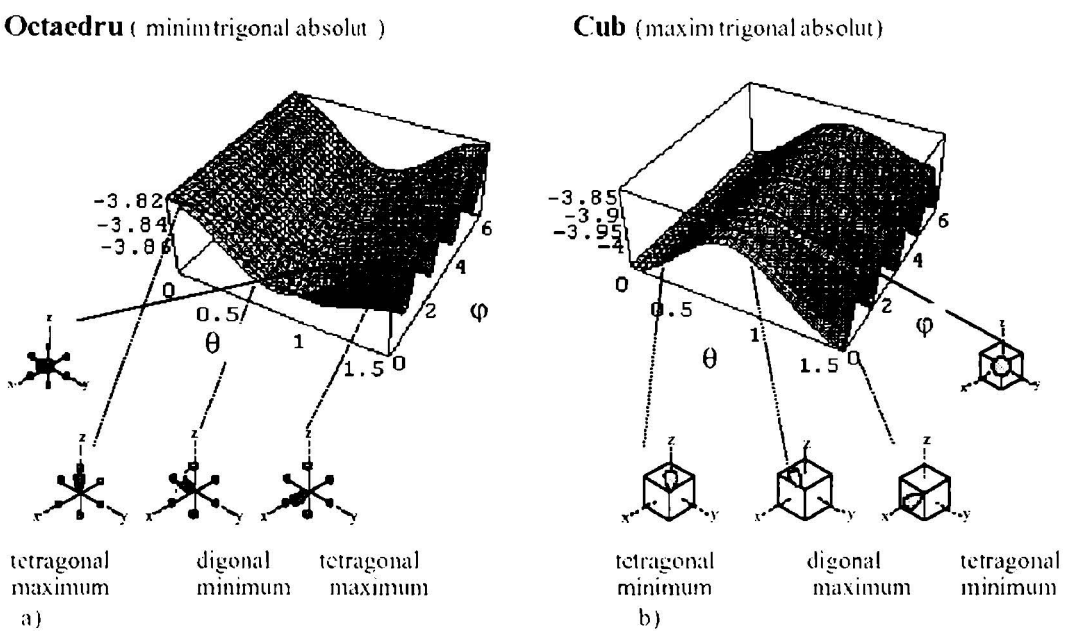


Figura 3.26: Suprafeţe de energie potenţială ale problemei $(A_{1g}+T_{1u})\otimes t_{1u}$ în clusteri octaedrici (a) sau cubici (b) ca funcţie de componentele polare ale θ şi φ ale coordonatei. t_{1u}. Simulare cu parametri arbitrari.

aici o imagine mai concretizată a noţiunii, îl vom formaliza în termenii unei distorsiuni provocate de un efect Jahn-Teller, semnificaţiile fizice păstrindu-se şi în cazul deformaţiilor cauzate de pseudo-efect sau de o tranziţie de spin.

Cooperativitatea este mecanismul prin care distorsiunile pe centre diferite ale unei reţele comunică şi se proiectează în termodinamica sistemului. Este vorba despre faptul că un centru este stabilizat într-o distorsiune statică de către cîmpul mediu creat de către distorsiunea celorlaţi centri ai reţelei. Fără această contribuţie, efectul vibronic nu poate avea decît o manifestare dinamică, nefiind detectat decît de experimente spectroscopice a căror scală de timp este mai mică decît cea a perioadelor vibraţionale.

Dacă se notează $H_{JT}(n)$ hamiltonianul efectului vibronic local în celula $n = (n_1, n_2, n_3)$, descrisă de un anume vector al translaţiei, putem scrie interacţia între diferiţi centri sub forma elastică cu o constantă K(n-m), intercentrică. Energia totală a sistemului este descrisă de Hamiltonianul:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$H = \sum_n H_{JT}(n) + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \sum Q(n) K(n-m) Q(m) \tag{3.36}$$

unde Q sînt coordonate nucleare normale (ponderate după masă). Pentru o reţea extinsă putem exprima coordonatele colective Q(n), în funcţie de cele ale celulei elementare, Q(q), prin transformarea Fourier:

$$Q(n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q Q(q) e^{iqR(n)}; Q(q) = \frac{1}{\sqrt{N}} n \sum Q(n) e^{-iqR(n)} \tag{3.37}$$

unde N este numărul celulelor elementare, iar $R(n)$ un vector de poziţie al reţelei. Din coordonatele normale se pot construi coordonate normale adaptate la simetrie $Q_{\Gamma\gamma}$, pentru celula elementară,

$$Q_{\Gamma\gamma}(q) = \sum u_{\Gamma\gamma,\nu} Q_\nu(q) \tag{3.38}$$

ori pentru întreaga reţea:

$$Q_{\Gamma\gamma}(n) = \sum a_{q\nu}(n|\Gamma\gamma) Q_\nu(q) \tag{3.39}$$

unde

$$a_{q\nu}(n|\Gamma\gamma) = u_{\Gamma\gamma} \exp \frac{[iqR(n)]}{\sqrt{N}} \tag{3.40}$$

sînt aşa numiţii coeficienţi van Vleck.

Rezolvarea problemei efectelor cooperative se face în limita aproximaţiei cîmpului molecular mediu, care conduce la ecuaţii efective monocentrice. Pentru aceasta se presupune că asupra fiecărui centru se exercită cîmpul $f(n)$ provenit din distorsiunile medii $<Q(m)>$ de pe celelalte centre ale reţelei:

$$f(n) = \sum_{m \neq n} K(n-m) \langle Q(m) \rangle \tag{3.41}$$

Coordonata nucleară este privită ca suma între valoarea medie şi fluctuaţia $\Delta Q(n)$. Interacţia între centri se scrie atunci:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$-\frac{1}{2}\sum_{n\neq m}\sum\langle Q(n)\rangle K(n-m)\langle Q(m)\rangle +$$
$$+\frac{1}{2}\sum_{n\neq m}\sum\Delta Q(n) K(n-m)\Delta Q(m)+\sum_{n} f(n) Q(n) \quad (3.42)$$

Primul termen al acestei contribuţii este o constantă, în timp ce al doilea în funcţie de fluctuaţii, este mic. Atunci Hamiltonianul întregului sistem se poate aproxima:

$$H=\sum_{n} H(n) \quad (3.43)$$

unde

$$H(n)=H_{JT}(n)+\sum_{\Gamma\gamma} f_{\Gamma\gamma}(n) Q_{\Gamma\gamma}(n) \quad (3.44)$$

coordonatele medii prin care se exprimă cîmpul molecular efectiv se pot afla din suma statistică a sistemului, scrisă în mod formal în raport de starea proprie fundamentală Ψ a hamiltonianului H:

$$\langle Q\rangle=\frac{\left\langle \Psi|Qe^{\frac{-H}{kT}}|\Psi\right\rangle}{\left\langle \Psi|e^{\frac{-H}{kT}}|\Psi\right\rangle} \quad (3.45)$$

Această scriere reprezintă în fapt o ecuaţie selfconsistentă a cîmpului molecular mediu în funcţie de hamiltonianul monoelectronic efectiv. Rezolvarea acestei probleme descrie distorsiunile cooperative ale reţelei. Odată cunoscută funcţia de stare $Z=\left\langle \Psi|e^{\frac{-H}{kT}}|\Psi\right\rangle$, se poate exprima orice proprietate termodinamică a reţelei şi în cele din urmă, tranziţiile de fază, ca fiind discontinuităţi ale anumitor proprietăţi (ale capacităţii calorice sau ale entropiei).

În afară de acest aspect al cooperativităţii, care poate fi descris prin constante elastice de interacţie intermoleculară, în fază solidă se pot întîlni modificări importante ale structurii electronice colective, ale structurii de benzi, odată cu distorsiunea, fiind atunci cazul aşa numitei instabilităţi Peierls de bandă. Aceasta poate fi imaginată intuitiv ca descrisă de modele vibronice considerînd benzi de energie în locul stărilor electronice individuale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Capitolul 4

Tranziţii de spin.

4.0.1 Generalităţi.

Fenomenul tranziţiei de spin prezentat de o serie de complecşi ai metalelor tranziţionale, cunoscut în literatura chimică şi fizică de peste 70 de ani. Pus în evidenta la începutul anilor '30[1] pentru $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$, fenomenul a prezentat mult timp un interes moderat, aceasta şi datorită lipsei unor tehnici adecvate investigării acestui fenomen. Domeniul cunoaşte un deosebit avînt în ultimii ani, ca urmare a recunoaşterii importanţei potenţiale pe care o are în domeniul dispozitivelor moleculare de comutare, memorie şi afişaj, datorită capacităţii sistemelor de acest tip de a-şi schimba proprietăţile magnetice şi culoarea sub acţiunea luminii, temperaturii sau presiunii. Din punct de vedere termodinamic tranziţiile de spin sînt în general de ordinul I, iar aspectul cinetic poate induce apariţia manifestării de histerezis. Tocmai prin aceasta, datorită proprietătii de bistabilitate, tranziţiile de spin se află în centrul interesului actual al ştiinţei materialelor, ca posibili candidaţi pentru memorii de computer, avînd dimensiuni cît mai mici, poate chiar moleculare.Cauzalitatea procesului este complexă, de la nivelul molecular, pînă la scala mezo- sau macroscopica prin intermediul fenomenului de cooperativitate.

[1](a) L. Cambi, L. Szego, A. Gagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, *15*, 266 (1932). (b) ibid., *15*, 329 (1932).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.1 Premize electronice şi termodinamice ale tranziţiei de spin.

Prin încrucişare de spin (*spin cross-over*) se întelege fenomenul în care un sistem, avînd anumite caracteristici electronice, realizează o schimbare a multiplicităţii de spin a stării fundamentale, fapt ce se poate manifesta în diverse moduri (gradual, brusc, în etape),[2] Denumirea propriu-zisă de tranziţie de spin trebuie în sens riguros rezervată pentru transformările bruste, cooperative (care au loc deci în reţele cristaline).[3] Pentru transformările graduale denumirea cea mai potrivită este de echilibru de spin. Ambele comportări se pot denumi în mod generalizat conversie de spin. Schimbarea stării de spin are loc sub efectul unei perturbări exterioare, cum ar fi variaţia temperaturii sau a presiunii. Reprezentînd modificări majore ale structurii electronice, efectul încrucişării de spin atrage după sine schimbarea culorii, fiind aşadar un caz particular al termocromismului, care însă merită o atenţie separată.

Starea de spin maxim se notează conform abrevierii din literatura anglo-saxonă prin HS (*High Spin*), iar cea de spin minim LS (*Low Spin*). Conversiile de spin sînt în principiu întîlnite la combinaţiile complexe ale metalelor tranziţionale în care ionul metalic are orbitali parţial ocupaţi, cu o structură electronică cuprinsă între d^4 şi d^7. Practic, cele mai multe şi semnificative exemple se găsesc în chimia fierului(II). Elementele tranziţionale grele din seriile $4d$ si $5d$ sînt practic toate limitate la configuraţii de tip spin minim.

Ionul Fe(II), de configuraţie electronică d^6, este susceptibil a prezenta fenomenul de tranziţie de spin şi cel mai mare număr de sisteme investigate ale conversiei de spin este reprezentat de complecşi octaedrici de acest tip. Pentru un aranjament octaedric, schema simplistă a încrucişării de spin este dată mai jos. Într-o descriere relativ evazivă se poate spune că situaţia HS vs. LS este determinată de balanţa între scindarea de cîmp al liganzilor Δ şi repulsia interelectronică medie(P).

In cazul particular în care $|\Delta - P|$ este de ordinul de marime k_BT, atunci cele două stări HS şi LS coexistă, în sens termodinamic, proporţiile variind cu parametrii de control activi (temperatura în general).

Orbitalii e_g au caracter antiliant. Deoarece aceştia sînt mai populaţi în starea HS decît în starea LS tranziţia este însoţită de o variaţie $R_{HS}>R_{LS}$

[2] O.Kahn, J.Krober, C.Jay, *Adv.Mater.*, *4*, 718-728 (1992)

[3] R.A.Bari, J.Sivardiere, *Phys.Rev. B*, *5*, 4466-4630 (1972)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

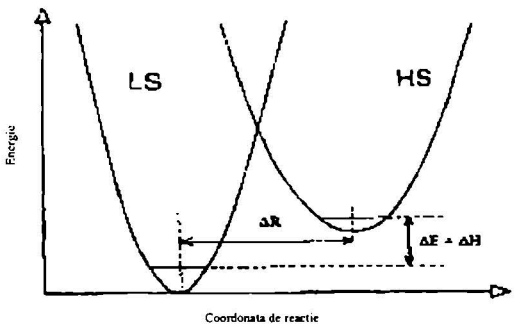


Figura 4.1: Curbele energetice pentru formele HS şi LS în compuşi cu tranziţii de spin. Coordonata nucleară a tranziţiei de spin se poate considera ca variaţia izotropă a distanţelor metal-ligand.

a distanţei metal-ligand (pentru compusii Fe(II) existînd o diferenţă $R_{HS} - R_{LS} = 0.20 \pm 0.04\mathring{A}$). Toate proprietăţile fizice, dependente de structura electronică şi geometria compuşilor, vor fi afectate de tranziţia de spin, fapt ce deschide şi numeroase căi de studiu ale fenomenului (măsurători de susceptibilităţi magnetice, calorimetrice, absorbţie şi difracţie de raze X, spectrometrie Mossbauer, IR, UV-VIS, etc.). În starea de spin maxim, banda de cîmp al liganzilor observabilă în spectrul electronic redă direct parametrul scindării octaedrice:

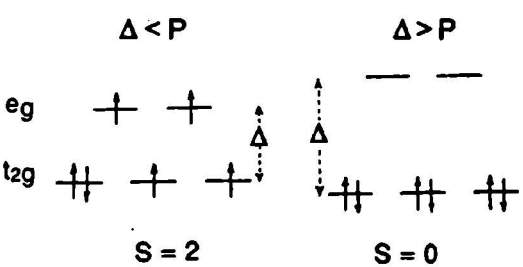


Figura 4.2: Modul de ocupare cu electroni a nivelelor energetice pentru ionul Fe(II) in functie de taria cimpului de liganzi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$10Dq^{HS} = E(^5E) - E(^5T_2) \tag{4.1}$$

În cazul stării de spin minim, tranziţiile permise de spin au energiile:

$$E(^1T_1) - E(^1A_1) = 10Dq - C + 86B^2/10Dq \tag{4.2}$$

$$E(^1T_2) - E(^1A_1) = 10Dq + 16B - C + 2B^2/10Dq \tag{4.3}$$

Neglijînd termenii pătratici datoraţi interacţiei de configuraţie şi practicînd estimaţia simplificatoare asupra parametrilor Racah, $C \tilde{} 4B$, se ajunge la:

$$E(^1T_1) - E(^1A_1) = 10Dq - 4B \tag{4.4}$$

$$E(^1T_2) - E(^1A1) = 10Dq + 12B, \tag{4.5}$$

ceea ce permite estimarea $10Dq^{LS}$:

$$10Dq^{LS} = E(^1T_1) - E(^1A_1) + (E(^1T_2) - E(^1T_1))/4. \tag{4.6}$$

Ca urmare a variaţiei lungimii legăturii coordinative în cursul procesului de tranziţie de spin, există o diferenţă marcantă între parametrii de scindare a cîmpului liganzilor în cele două specii magnetice. Astfel, pentru un ligand neutru, pentru care se poate lua ca model o dependenţă proporţională cu $1/r^6$ a parametrului de scindare, se obţine raportul $(10Dq^{HS})/(10Dq^{LS}) = (r_{LS}/r_{HS})^6$. Întrucît distanţele de echilibru specifice complecşilor de spin minim se află în domeniul 1.96-2.0 Å, iar variaţiile ce apar odată cu tranziţia de spin sînt de ordinul 0.16-0.21 Å, rezultă că parametrii $10Dq$ în starea de spin minim pot fi aproximativ de 2 ori mai mari decît cei ai stării de spin maxim. Asemenea relaţii se observă realmente în spectrele electronice ale sistemelor de Fe(II).

Tranzitia de spin este un proces general permis termodinamic. În variaţia de entalpie liberă:

$$\Delta G = G_{HS} - G_{LS} = \Delta H - T\Delta S. \tag{4.7}$$

variaţiile de entropie ΔS şi entalpie ΔH sînt pozitive şi au valori mari. Într-un model foarte simplu, considerînd microstările termodinamice ca funcţie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

simplă a multiplicităţilor orbitale şi de spin, variaţia de entropie pentru conversia de spin pe ionul metalic cu configuraţia d^6 este:

$$\Delta S = k_B ln(\Omega_{HS})/(\Omega_{LS}) = k_B ln 15 \tag{4.8}$$

unde Ω_{HS} reprezintă numărul de microstări pentru configuraţia HS, iar Ω_{LS} reprezintă numărul de microstări pentru configuraţia LS, k_B fiind constanta Boltzmann. Devine evident că ΔS va fi mai mare ca zero, iar ΔH va fi pozitiv deoarece este corelat cu consumul energetic al promovării electronilor. În consecinţă, dacă termenul $T\Delta S$ este mic (temperaturi joase) sau mare (la temperaturi înalte) faţă de ΔH, specia respectivă este stabilă în forma LS sau HS, respectiv. Parametrul de control al procesului este temperatura, iar tranziţia de spin este dirijată de variaţia de entropie.

În calculul complet al entropiei, pentru a determina evoluţia populării nivelelor HS şi LS, trebuie considerat, cel puţin în principiu, că în starea solidă tranziţiile de spin sînt influenţate de existenţa forţelor intermoleculare care le conferă un caracter cooperativ, mai mult sau mai puţin pronunţat. Pentru manifestarea cooperativităţii necesare unei tranziţii termice de spin cu aparenţa unei tranziţii de fază de ordinul I sînt esenţiale anumite detalii de interacţie intermoleculară. Anume, este necesar ca fenomenele intramoleculare să fie puternic cuplate cu sistemul de fononi (vibraţiile reţelei), aşa încît aceste proprietăţi să fie sensibile la modificări geometrice uşoare. Cînd balanţa proprietăţilor electronice este capabilă de a asigura un schimb dinamic al stării de spin apar fenomenele de incrucişare de spin, cu termocromismul asociat lor. Mărimea domeniilor necesare pentru a asigura tranziţia de fază, bruscă, în sistemul $[Fe(phen)_2](SCN)_2$ a fost estimată la 70-100 molecule. Aceste domenii de cooperativitate şi histerezisul aferent sînt analoge celor întîlnite în problemele de feromagnetism şi feroelasticitate.

4.2 Exemple de sisteme ce prezintă tranziţie de spin.

O tranziţie bruscă, ce are loc într-un domeniu restrîns de temperatură (cîteva grade) este întilnită spre exemplu în cazul compusului $Fe(py)_2(phen)(NCS)_2$, (phen=1,10 fenantrolina)[4], aşa cum reiese din figura 4.3.

[4]N. E. Erickson, N. Sutin, *Inorg. Chem.*, *5*, 1834 (1966).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

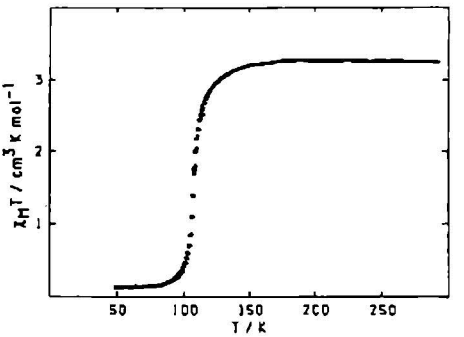


Figura 4.3: Tranziţia de spin în compusul $Fe(py)_2(phen)(NCS)_2$.

Un sistem analog primului este reprezentat de compusul $Fe(py)_2(bpym)(NCS)_2$ cu structura dată in figura.4.4 . După cum se poate observa, ionul de Fe(II) este înconjurat de şase atomi de azot proveniţi din două grupări sulfocianură aflate în poziţia *cis*, două molecule de piridina aflate în poziţia *trans* şi o molecula de bipirimidină (bpym).

În urma măsurătorilor magnetice funcţie de temperatură s-a constatat existenţa unei tranziţii HS->LS ce corespunde temperaturilor de 113.5K, respectiv 116.5K, pentru scăderea, respectiv creşterea temperaturii (acesta fiind un exemplu de tranziţie de spin cu histerezis). Conform spectrului Mössbauer, compusul se află în starea HS la temperatura de 290K şi LS la o temperatură de 110K (figura 4.4b).

Spectroscopia Mösbauer are o scală de timp de aproximativ 10^{-7}s. Observabilitatea tranziţiei de spin este legată de scala de timp a acesteia. Dacă tranziţia este relativ lentă, atunci în spectru se observă ca distincte rezonanţele formelor HS şi LS. Dacă cinetica proceselor de reversie a spinului este rapidă, atunci în rezonanţa Mösbauer se observă un semnal mediat al formelor HS şi LS, atît înainte cît şi după tranziţia de fază. Se pot observa în acest caz cel mult variaţii în asimetria benzilor. Putem aprecia ca destul de curioasă existenţa unor procese de tranziţie de spin rapide, avînd în vedere natura lor, afectate de interdicţia de spin. Se pare ca această caracteristică este favorizată de variaţii constrînse, forţate de reţea ca relativ mici, în geometria complecşilor (lipsa barierei termice) ceea ce crează condiţiile tunelării

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

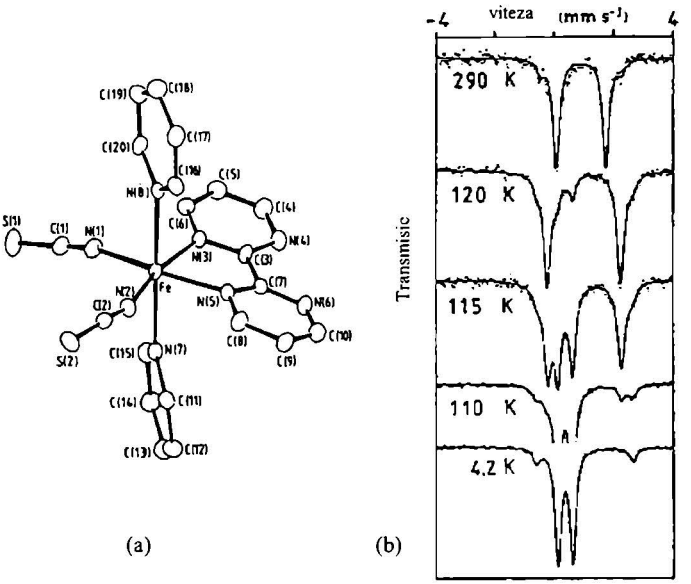


Figura 4.4: Structura moleculară (a) şi spectre Mössbauer la diferite temperaturi (b) pentru $Fe(py)_2(bpym)(NCS)_2$.

cuantice. [5]

Complementară rezonanţei Mösbauer este Rezonanţa Paramagnetică Electronică (RPE), prin scala sa de timp mai îngustă (10^{-10}s). În aceasta chiar tranziţiile bruşte au o oarecare aparenţă graduală. Astfel, la Fe(III) rezonanţa de la g~2 specifică stării de spin minim, descreşte continuu cu creşterea temperaturii, odată cu creşterea rezonanţei de la g~4 specifice HS. Deoarece dubleţii Kramers ai ultimei rezonanţe sînt produşi doar de efectul spin-orbită, separarea lor este mică şi observabilitatea slabă. Vizibilitatea slabă a semnalului (linii largi) se întilneşte şi în cazul Fe(II) HS, iar forma LS diamagnetică, evident nu are rezonanţă RPE.

Pentru a putea urmari prin RPE tranziţia în sistemul Fe(II) trebuie dopaţi în reţea ioni detectori (Mn^{II}, Cu^{II}) ca spioni. Astfel, în complexul cu bistriazol dopat cu Cu^{II} se observă (4.5) variaţia drastică a rezonanţei Cu^{II} (în HS - semnal mediu octaedric, în LS semnal distinct tetragonal cu detalii hiperfine). [6]

---

[5] Y.Maeda, N.Tsutsumi, Y.Takashima, *Inorg. Chem.*, *23*, 2440-2447 (1984)

[6] W.V reugdenhil, J. van Diemen, R. A. de Graaff, J.G.Haasnoot, J.Reedijk, A.van der Kraan, O. Kahn, J.Zarembowitch, *Polyhedron*, *9*, 2971-2979 (1990)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

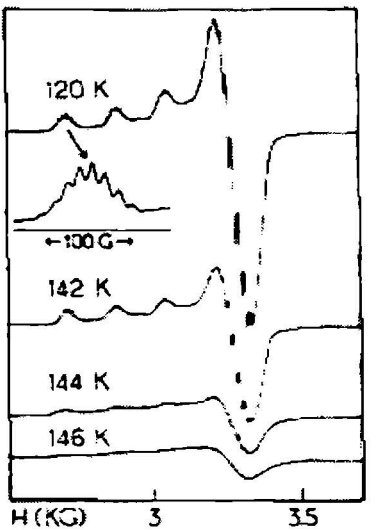


Figura 4.5: Spectrele RPE ale compusului $Fe[(NCS)_2(btr)_2](H_2O)$ dopat cu cupru

Pentru a determina că aceste concluzii stereochimice sînt specifice modificării reţelei Fe(II) şi nu caracteristice centrului Cu(II), se invocă faptul că produsul anhidru, fără tranziţie de spin, nu manifestă semnal RPE dependent de temperatură.Compusul $Fe(btr)_2(NCS)_2$ (unde btr este 4,4'bis-1,2,4 triazol) are o structură tetrameră[7] .

[7] J. Martin, J. Zarembowitch, A. Dworkin, J. G. Haasnoot, E. Codjovi, *Inorg. Chem.*, *33*, 2617 (1994).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

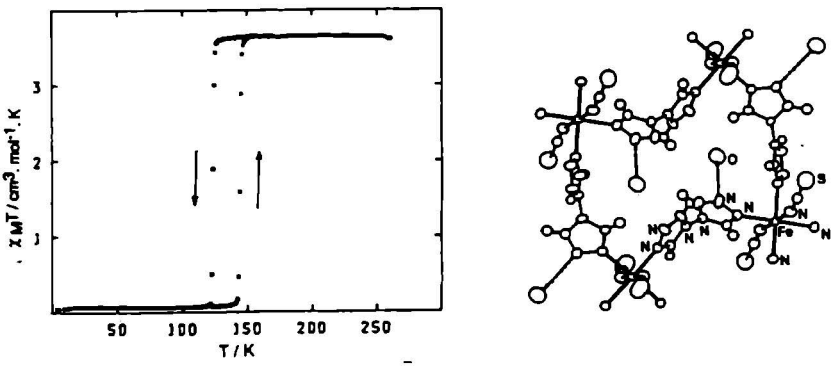


Figura 4.6: Structura $Fe(btr)_2(NCS)_2$ şi tranziţia de spin indusă termic a acestuia.

În stare solidă, tranziţia de spin indusă termic se dezvoltă în intervale de temperatură de la multe sutimi de grade, la cîteva grade. Cooperativitatea realizează legătura dintre efectul local microscopic şi cel macroscopic, implicînd variaţia volumului moleculei determinată de modificarea distanţelor metal-ligand şi compresibilitatea mediului cristalin ce transmite informaţiile la moleculele vecine.

Multe sisteme cu tranziţii de spin işi pierd această calitate la simpla pierdere a moleculelor de solvatare ale reţelei. Deasemeni sînt sensibile la prezenţa unor substituenţi ai liganzilor, care nu modifică propriu-zis tăria cîmpului liganzilor în complex. Toate acestea arată că tranziţia de spin este un fenomen cooperativ, mijlocit de interacţiile van der Waals, la distanţă, între unităţile complexe. In aceste condiţii am putea să ne punem întrebarea dacă nu cumva iniţierea procesului ar putea să se datoreze unui fenomen de dezordonare dinamică a acestui tip de interacţii, urmată imediat de manifestarea tranziţiei magnetice (instabilitate critică a structurii electronice).Modificările structurale drastice ale tranziţiei magnetice maschează detectarea posibilelor efecte, fine, ale unor premize de dezordonare dinamică. Se pare că avem totuşi un exemplu de graţie, $Fe(3OEt\text{-}salapa)(ClO_4)\cdot C_6H_6$, care să confirme această sugestie: un compus în care există o transformare de dezordonare dinamică a solventului din reţea, prealabilă tranziţiei magnetice. Ligandul este o bază Schiff provenită de la 3 etoxi-salicil-aldehidă, iar molecula de solvatare este benzenul. Dezordonarea dinamică a moleculelor de C_6H_6 afectează elipsoizii termici ai grupării fenil. Aceasta pare că se comportă ca o "antenă" van der Waals ce captează modurile de vibraţie ale

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

complexului, ce favorizează apoi tranziţia de spin. Fineţea balanţelor de interacţie molecula-mediu este ilustrată şi de citeva cazuri în care doar o parte din centre suferă tranziţia de fază (exemplu $Fe(mtz)_6(BF_4)_2$), în reţea existînd situsuri cristalografice uşor diferite.[8,9,10]

Un caz interesant se află în structura cationului $[Fe_3(4\text{-}Ettr)_6(H_2O)_6]^{6+}$ în care doar ionul central suferă tranziţie de spin. Unităţile marginale, par să joace rolul "antenelor" de sincronizare cooperativă, prin intermediul legăturilor de hidrogen. Acelaşi rol pot să-l îndeplinească şi moleculele de triazol. De fapt, aşa s-ar putea explica succesul mare pe care îl au triazolii şi tetrazolii în construirea complecşilor capabili de tranziţie de spin.

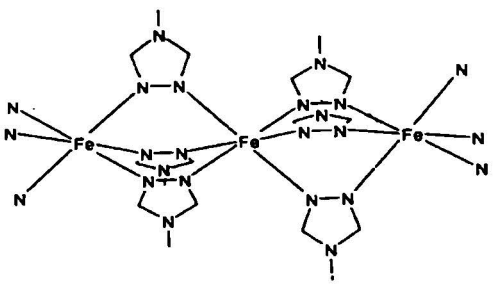


Figura 4.7: Structura polimeră cu de liganzi de tip 1,2,4-triazol.

Posibilitatea de încorporare a situs-urilor coordinative active în structuri polimerice, este o strategie de a creşte cooperativitatea sistemelor. Situaţia se întîlneşte de exemplu polimeri monodimensionali ca în schema 4.7, în care ionii de Fe(II) sînt uniţi între ei prin trei punţi 1,2,4-triazolice. Tranziţiile sînt foarte abrupte, cu un histerezis a cărui lărgime atinge 50K.

Cu puţine excepţii (remarcabile în sine), efectele de conversie de spin sint în covîrşitoare majoritate legate de chimia fierului. Şi în interiorul acesteia există o linie de demarcaţie notată de faptul că sistemele Fe(III) oferă practic

[8] G. Vos, R. le Febre, R. A.de Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J.Am.Chem.Soc.*, *105*, 1682-1683 (1983)

[9] G.Vos, R. A.de Graaff, J. G. Haasnoot, A. M. van der Kraan, P. de Vaal, J.Reedijk, *Inorg.Chem.*, *23*, 2905-2910 (1984)

[10] J.Krober, E.Codjovi, O.Kahn, F.Groliere, C.Jay, *J.Am.Chem.Soc*, *115*, 9810-9811 (1993)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

doar variaţie graduală, cele bruste şi acompaniate de histerezis fiind apanajul complecşilor de Fe(II).

Consemnăm pe scurt situaţia efectelor de spin în sisteme ale ionului Co(III). Gama complecşilor de spin maxim este extrem de restrinsă (CoF_6^{3-}, $Co(H_2O)_3F_3$), în timp ce imensa majoritate este de tip spin minim. Situaţia intermediară reprezintă o problemă foarte delicată. Spinul maxim este favorizat de caracterul ionic al compuşilor. Anionul F^- răspunde acestei cerinţe, dar mai departe nici măcar oxigenul nu este satisfăcător ($[Co(H_2O)_6]^{3+}$, diamagnetic). Totuşi singurele speranţe ale de a identifica noi complecşi HS ai cobaltului sînt legate de un ligand oxigenat, deoarece se cunosc cîteva reţele de oxizi micşti ($LnCoO_3$) capabile de tranziţie de spin. Un ligand cu această particularitate este compusul organometalic semi-sandwich al Co(I). Complexul cu Co(III) este un compus mixt organometalic-wernerian (4.8).[11]

+

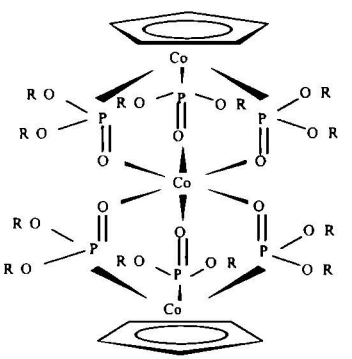


Figura 4.8: Structura schematica a compusului Klaui

Este interesant de apreciat poziţia donorilor O ai acestui ligand în seria spectrochimică. Din păcate, benzile părţii organometalice acoperă benzile $d - d$. Pentru a obţine totuşi o informaţie, s-a apelat la corelaţia între $10Dq(Co^{III})$ şi deplasarea chimică în RMN-^{61}Co (4.9.). Se observă într-adevăr, că ligandul ocupă poziţia extremă superioară în seria spectrochimică.

[11] G.Navon, W.Klaeui, *Inorg.Chem.*, *23*, 2722-2725 (1984)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

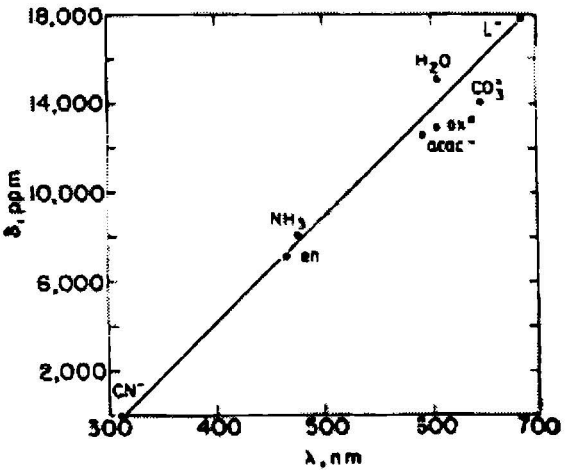


Figura 4.9: Pozitia deplasarilor chimice functie de lungimea de unda ale primei tranzitii permise de spin pentru diferiti compusi ai Co(III)

4.3 Factori de reacţie şi control în tranziţia de spin.

4.3.1 Tranziţiile de spin induse termic. Efectul de memorie.

Utilizarea moleculelor izolate şi/sau ansamblurilor de molecule în circuite şi dispozitive electronice este una din perspectivele cele mai incitante ale chimiei moleculare moderne. Posibilitatea miniaturizarii componentelor electronice la o scară pe cît posibil mai apropiată de cea moleculară se înscrie ca principal deziderat, pîrghiile de explorare fiind cele din sfera chimiei coordinative. Dacă electronica moleculară a fost la început un vis, astăzi ea se conturează a ca o stiinţa fundamentăla veritabîla, în parte şi o moda, căreia îi sînt consacrate un număr mare de investigaţii teoretice şi experimentale. Speranţele raţionalizării avansate sînt legate de sistemele coordinative, ale căror caracteristici structurale şi electronice pot fi controlate prin sinteză dirijată. Reglarea fină a unei proprietăţi fizice poate fi abordată la nivel molecular prin modificări chimice subtile. Un alt avantaj potenţial al preconizatelor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

dispozitive moleculare ar fi reproductibilitatea aproape perfectă a structurii lor chimice. Comportarea lor depinde direct de această structură şi nu de factori dificil de controlat precum: concentraţia unor impurităţi, gradul de difuzie al acestora, etc.

În ceea ce priveşte constituţia sistemelor moleculare implicate, acestea trebuie să fie abile de a evolua între două stări electronice stabile, într-un mod reversibil si detectabil, sub acţiunea unui factor perturbator extern (cîmp magnetic, temperatură, presiune, etc), controlabil. Interesante si promiţătoare s-au dovedit a fi sistemele coordinative manifestînd tranziţii de spin abrupte, ce se desfasoară după un ciclu de histerezis termic, a cărui lărgime optimă este apreciată a fi de 50 K (pentru a da un răspuns clar, detectabil). Aceste condiţii sînt indispensabile, dar nu şi suficiente. In plus, tranziţia trebuie să se producă pe cît posibil la temperatura ambiantă. Cazul ideal este acela cînd temperatura camerei se situează exact în centrul ciclului histerezis, situaţie ce ar permite o operare directă, nefiind necesară echiparea dispozitivului respectiv cu surse de încălzire sau răcire auxiliare.

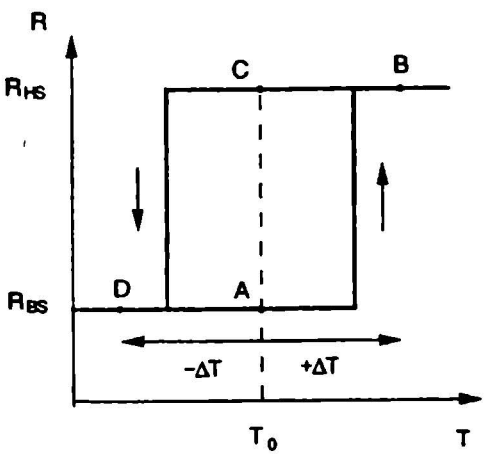


Figura 4.10: Efectul de memorie al histerezis-ului.

O creştere ΔT a temperaturii, urmată de o scădere -ΔT, cu $\Delta T >$ (Tc↑-Tc↓), conduce la starea HS, oricare ar fi punctul de plecare. Contrar, o descrestere -ΔT urmată de o creştere ΔT a temperaturii, duce la starea LS. Altfel spus, temperatura de tranziţie din etapa de încălzire (Tc↑) trebuie să fie superioară celei din etapa de răcire (Tc↓). Este binecunoscut că tranziţiile

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ce prezintă o buclă de histerezis sînt susceptibile de efect de memorie,[12] ce conduce la aplicaţii practice. Presupunem că sistemul este menţinut la temperatura T_0 şi se găseşte iniţial în starea LS, în figura 4.10, starea notată A. Dacă temperatura creşte cu ΔT suficient pentru a induce schimbarea stării de spin, în figura 4.10 vom avea starea B, apoi va trece în starea C la temperatura de echilibru. Raspunsul este atunci R_{HS}. Dacă informaţia este zero, sistemul se află în starea A şi atunci răspunsul este R_{LS}. În ambele cazuri, o operaţie -ΔT conduce la o nouă stare iniţială prin D. Prin urmare, este posibilă, formal, stocarea şi stergerea informaţiilor în mod binar. Notăm că forma HS este de asemenea adresată ordinului de operaţie odată cu -ΔT apoi cu ΔT. Pe acest principiu s-au efectuat încercari tehnce în vederea realizării în special a dispozitivelor de afisaj.[13]

4.3.2 Tranziţiile de spin piezo-induse.

Deoarece tranziţiile de spin sînt însoţite de o variaţie de volum a moleculei şi prin urmare a reţelei cristaline, presiunea este parametru de control al tranziţiei HS->LS. Acest parametru este utilizat relativ puţin. În scopul precizării naturii şi ponderii factorilor care pilotează presiunea de tranziţie (p_c), s-au studiat mai multe familii de compuşi ai Co(II) şi Fe(II).[14] Tranziţia de spin a fost urmărită la temperatura ambiantă, începînd cu evoluţia pragurilor de absorbţie ale razelor X (spectre XANES). In figura 4.11 sînt reprezentate spre exemplu tranziţiile de spin piezo-induse obţinute pentru cîţiva compuşi ai Fe(II).

[12] J. Zarembowitch, O. Kahn, *New J. Chem.*, *15*, 181 (1991).

[13] O. Kahn, J. Krober, C. Jay; *Adv. Mater.*, *4*, 718 (1992).

[14] C. Roux, J. Zarembowitch, J. P. Itie, M. Verdaguer, E. Dartyge, A. Fontaine, *Inorg. Chem.*, *30*, 3174 (1991).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

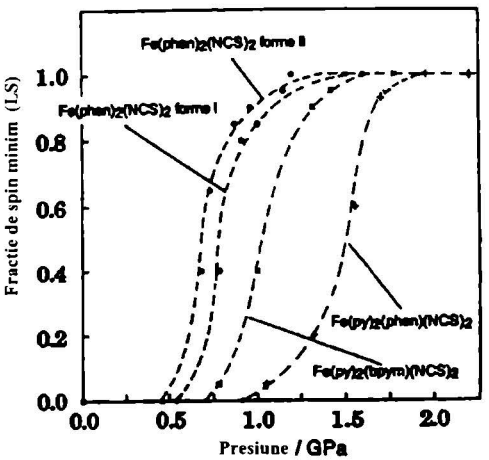


Figura 4.11: Tranziţii de spin piezo induse pentru compuşii $Fe(phen)_2(NCS)_2$, $Fe(py)_2(phen)(NCS)_2$ şi $Fe(py)(bpym)(NCS)_2$

Pe de altă parte, s-a observat existenţa compuşilor ce prezintă tranziţii de spin şi pentru care la presiunea atmosferică se conservă forma HS la orice temperatură. Valorile p_c sînt mult mai înalte decît cele precedente.

4.3.3 Tranziţiile de spin foto-induse prin mecanismul LIESST.

Dacă fenomenul termocrom generat de tranziţiile de spin este de regulă controlat termic, pentru o eventuală aplicare practică, acest control devine un serios impediment. S-a căutat găsirea unei modalităti optice de control al tranziţiilor de spin şi aceasta a fost încununată de succes într-un experiment spectroscopic foarte ingenios ce constă în inducerea de stări de excitate metastabile prin iradiere selectivă. Mecanismul LIESST (*Light Induced Excited State Spin Trapping*),[15] constă în captarea unei stări metastabile de spin, prin pompaj optic cu radiaţie laser. Aceasta trebuie sa aibă energia uneia dintre tranziţiile optice ale sistemului. După ce sistemul este adus radiativ în una din stările excitate urmează relaxari neradiative către termenii spectrali inferiori. Interdicţia de spin a acestor procese este depăşită prin mij-

[15] A.Hauser, *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, *111*, 275-290

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

locirea interacţiei spin-orbită. În final, indiferent de calea de pompaj optic sistemul se relaxează în stările $^5T_2$ si $^1A_1$ în proporţie de 4:1(fig. I. 6.)[16]

Mecanismul de inducţie prin iradiere a stărilor de spin metastabile în sisteme cu Fe(II) prezentînd proprietatea unor tranziţii termice de spin cu $\Delta S=2$ are loc in doua etape, fiecare dintre ele reprezentînd tranziţii interzise de spin cu $\Delta S=1$. Aceasta se poate urmări în diagrama din figura 4.12. Manifestarea experimentală pe un sistem concret este ilustrată în figura 4.13. Pentru sistemul în starea fundamentală singlet are loc întîi o tranziţie optică permisă de spin $^1A_1 > {}^1T_1$. De aici sistemul se poate dezexcita neradiativ în stările $^3T_2$ şi ^3T, care se află sub nivelul $^1T_1$, în acord cu modelele cîmpului cristalin. Din stările triplet, dezexitarea către starea singlet reface situaţia iniţială a sistemului, dar dezexcitarea către starea cvintet $^5T_2$ este cea care realizează captarea stării de spin. Aceasta rămîne metastabilă din cauza barierei înalte de revenire la starea singlet, ca urmare a modificării substanţiale a lungimii legăturii coordinative, cu timpi de viaţă remarcabili, de pînă la 10^{-6}s, dacă temperatura este suficient de coborîtă. Odată cu creşterea temperaturii are loc activarea termică a relaxării către starea singlet stabilă. Raportul de distribuţie a dezexcitării tripletului în cvintet şi singlet este de 4:1.O iradiere continuă cu un fascicol laser de lungime de undă adecvată (514.5 nm laser Ar) poate realiza pomparea întregului sistem în starea metastabilă.

Sistemul $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ (ptz-propiltetrazol) este convertit practic integral şi rămîne infinit stabil în starea de spin maxim, la temperatura de 20K, în condiţiile în care temperaturile de tranziţie termică (cu histerezis) sînt $Tc\uparrow$ =135K şi $Tc\downarrow$=128K. La temperatura de 50K sistemul există pentru cîteva ore în starea de spin maxim. Chiar pentru sisteme a căror natură este în mod definit de tip spin minim ca $[Fe(phen)_3]^{2+}$, $[Fe(dipy)_3]^{2+}$ este posibil a se realiza depopularea radiativă practic completă a stării de singlet, chiar şi la temperatura camerei, dar timpii de viaţă ai stării de spin maxim sînt mici, de ordinul nanosecundelor. Un sprijin în favoarea mecanismului în două etape al proceselor de promovare indusă în starea de spin metastabilă este faptul ca tranziţiile către termenii triplet chiar se evidenţiază în spectroscopia complecşilor implicaţi, ca detalii fine ale benzilor permise de spin. Acestea nu sînt confundabile cu efecte de tip progresie vibronică, deoarece, spre deosebire de acestea nu se regăsesc în complecşii asemănători ai zincului. Mai mult decît atît, iradierea cu energii specifice acestor tranziţii produce deasemenea un

[16]P.Poganiuch, S.Decurtins, P.Gutlich, *J.Am.Chem.Soc.*, *112*, 3270-3278 (1990)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

efect LIESST.[17]

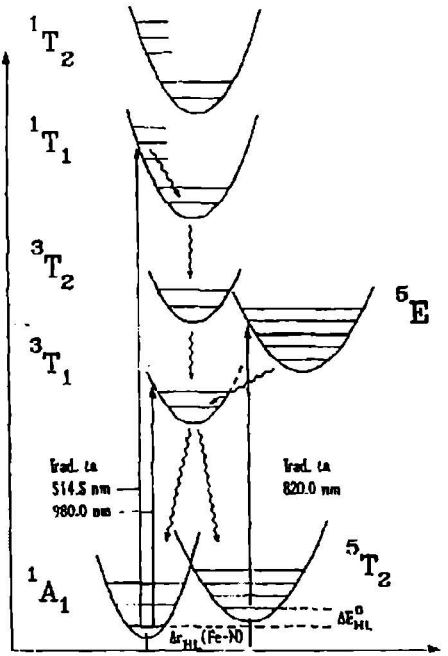


Figura 4.12: Schema mecanismului LIESST

Cu totul remarcabil este un proces de captare a stării de spin maxim la un complexul $[Co(phen)_3](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$, indusă de dezintegrarea nucleară a izotopului ^{57}Co. Aceasta este puternic dependentă de temperatură, aşa încît la 172K spectrul Mössbauer al emisiei ^{57}Co este un semnal specific stării de spin minim, iar la 40K apare ca o componentă importantă semnalul cu scindare de cuadrupol al stării de spin maxim. Stările spectrale implicate în aceasta comportare sînt $^4T \Leftrightarrow {}^2E$. Fenomene LIESST se pot observa şi la sisteme de Fe(III) şi Co(III), dar în condiţii mai dificile.

Mecanismele implicate în fenomenul LIESST sînt la nivel molecular, în esenţă aceleaşi cu cele ce au loc in cursul tranziţiei de spin activată termic, întrucît independent de factorii ce promovează această schimbare forţele motoare interne rămîn aceleaşi. Este vorba în speţă despre faptul că stările cu

[17] J. A. Real, J. Zarembowitch, O. Solan, *Inorg. Chem.*, *26*, 2939 (1987).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

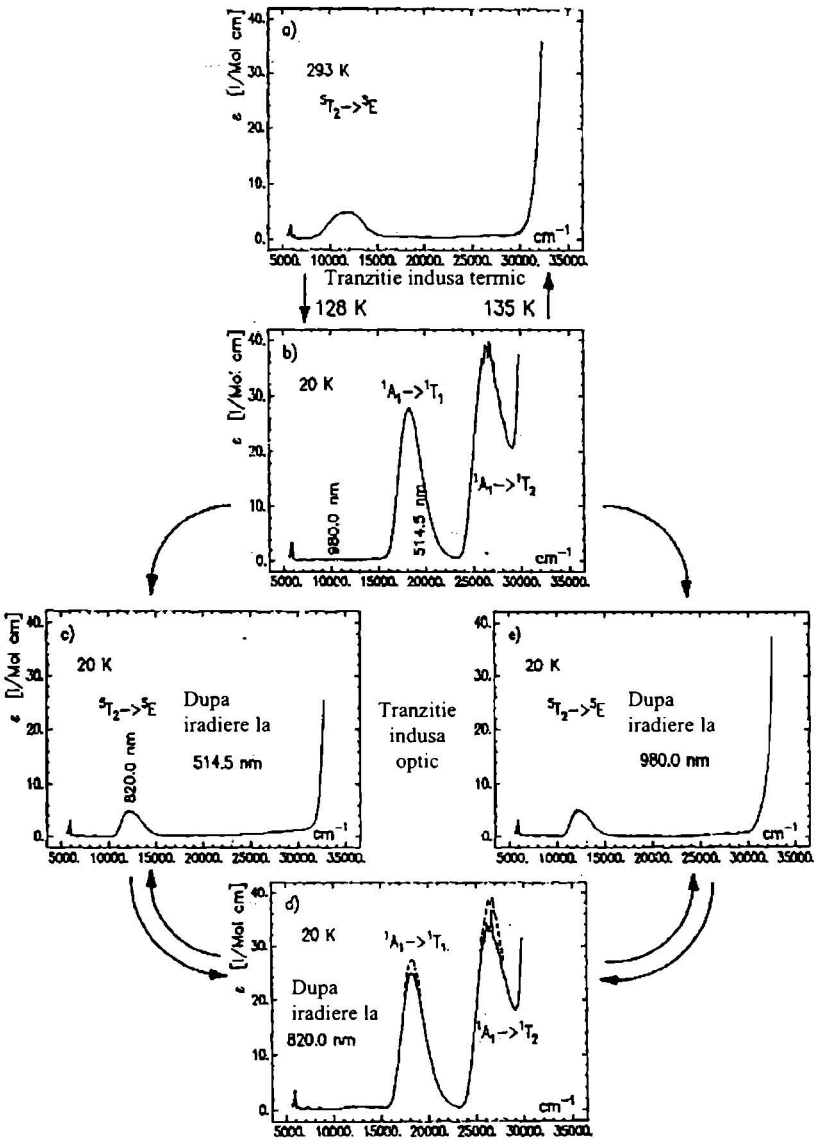


Figura 4.13: Efecte spectrale în conversia de spin termică şi optică-LIESST în sistemul $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

multiplicitate de spin diferită nu pot fi amestecate decît de interacţia spin-orbită. Este atunci interesant de urmărit relaxarea în funcţie de temperatură a stărilor excitate induse prin LIESST. In conformitate cu principiul cinetic al reversibilităţii microscopice aceasta poate să constituie un model destul de apropiat al procesului de tranziţie termică de spin-drumul fenomenelor de relaxare este destul de apropiat de procesul invers tranziţiei termice de spin.

4.3.4 Tranzitiile de spin foto-induse prin efectul LD-LISC.

O cale elegantă de obţinere a memoriilor optice bazate pe compuşi cu tranziţie de spin are la bază efectul LD-LISC (Ligand Driven Light-Induced Spin Change)[18] şi poate fi în principiu adaptată oricărui proces fotochimic capabil să modifice semnificativ tăria cîmpului de liganzi din jurul ionului metalic.

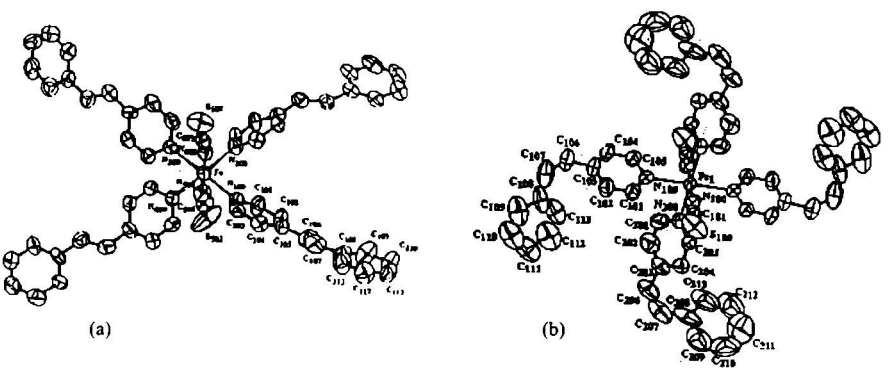


Figura 4.14: Structura moleculara a sistemelor a) [Fe(*trans*-StPy)$_4$(NCS)$_2$] si b) [Fe(*cis*-StPy)$_4$(NCS)$_2$]

O astfel de strategie este promiţătoare, ciclurile histerezis fiind observate la temperaturi relativ înalte, chiar la temperatura camerei. Vom prezenta pe scurt principiul metodei în cazul unei perechi de compuşi izomeri ai

[18](a) C. Roux, J. Zarembowitch, Brevet CNRS 9205928. (b) C. Roux, J. Zarembowitch, M. L. Boillot, J. P. Itie, A. Polian, M. Bolte, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, *247*, 234 (1993). (c) C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg.Chem.*, *33*, 2273 (1994).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

fierului(II), a căror structură este dată in figura 4.14. Sistemul Fe(trans-Stpy)$_4$(SCN)$_2$ prezintă tranziţie de spin cu un histerezis centrat la 108K, în timp ce sistemul Fe(cis-Stpy)$_4$(SCN)$_2$ îşi păstrează starea HS pe tot domeniul de temperaturi. Efectul de memorie optică este justificat aici prin faptul că transformarea *trans* $\rightarrow$ *cis* a ligandului Stpy (4-stirilpiridina) din complex se produce sub efectul unei radiaţii electromagnetice (λ_1), în timp ce conversia *cis* $\rightarrow$ *trans* are loc sub efectul alteia (λ_2).Incercările recente asupra compusilor de tipul Fe(L)$_2$(NCS)$_2$, unde L este in ligand bidentat substituit de un lanţ foto-izomerizabil a condus la obţinerea tranzitiei de spin foto-induse la temperatura ambiantă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Capitolul 5

Mărimi şi ecuaţii fundamentale ale magnetismului.

5.1 Principii generale ale studiului fenomenelor magnetice.

În fizica clasică, orientată spre nivelul macroscopic al fenomenelor, cîmpul magnetic poate fi privit ca avînd drept cauză existenţa unei bucle de curent, formîndu-se ca un vector normal la suprafaţa acesteia. Această relaţie de cauzalitate poate fi formal păstrată şi la nivel microscopic, magnetismul materialelor fiind conferit în esenţă de cantităţile de mişcare circulară ale electronilor, exprimate de momentele cinetice de spin şi orbital.

Specificaţia de perspectivă formală are în vedere că, în sens riguros, lucrurile sînt mai complicate. De exemplu, este ştiut că mişcarea de spin nu este literalmente o mişcare mecanică, asimilarea cu rotaţia în jurul axei electronului fiind un surogat impus de necesitatea unei intuiţii funcţionale asupra acestui grad de libertate al mişcării. Un alt aspect care complică tabloul este că, la nivel riguros, fenomenele electrice şi magnetice sînt interdependente intrinsec, într-un cadru relativist, ori, descrierea magnetismului atomic, molecular şi al materialelor nu face apel explicit la acest nivel al teoriei. Efectele relativiste sînt realmente importante la atomii metalici grei, dar este convenabilă introducerea lor *a posteriori,* prin statuarea cuplajului spin-orbită drept componentă aparte a Hamiltonianului.

Cantitatea pur cuantică numită spin, cu directe determinaţii în magnetism prin momentul magnetic asociat se poate introduce fie în manieră

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

externă, drept mărime postulată, impusă de explicarea unor determinări experimentale (experimentul Stern-Gerlach, Einstein-de Haas), aşa cum a stat şi în ordinea istorică a lucrurilor. El rezultă însă, foarte elegant, şi ca o necesitate algebrică legată de conservarea momentului cinetic total într-un sistem res-pectînd ecuaţia relativistă a lui Dirac. În atare situaţie, postulatul implicat în introducerea noţiunii de spin rezidă în însăşi forma acceptată a ecuaţiei lui Dirac. Este ştiut că această ecuaţie este substitutul ecuaţiei, nerelativiste, a lui Schrödinger, în situaţia relativistă. Aşadar, spinul este un fenomen fizic apărut de la îmbinarea efectelor cuantice cu cele relativiste.

Efecte foarte importante ale interacţiei interelectronice se modelează prin introducerea fenomenologică a cuplajelor spin-spin la distanţă, fapt ce formează piatra unghiulară a teoriilor magnetismului molecular, cum se va vedea şi mai departe. Includerea unor termeni avansînd în alte aspecte ale interacţiei electromagnetice, ca de exemplu cuplaje orbită-orbită, sau spin-altă orbită, aduc deja dificultăţi de tractabilitate a problemei. Ducînd la extrem scrupulozitatea modelării, se mai poate spune că un alt factor convenţional teoriilor magnetismului, dar justificat ca tolerabil din punctul de vedere al aproximaţiei induse, este însăşi utilizarea conceptelor de cîmp electric şi magnetic direct în transcripţia operatorilor cuantici. Aceştia (de exemplu potenţialul electrostatic şi forţa Coulombiană) au expresii abstrase direct din ecuaţiile electromagnetice macroscopice, deşi în principiu ar trebui făcut apel la o teorie cuantică a cîmpurilor, cu un formalism cu totul aparte. Această abordare este însă complet prohibitivă, deja de la nivelul de complexitate al atomului.

O altă componentă de principiu a magnetismului provine din nuclee, dar aceasta este cantitativ redusă în manifestările globale. Manifestările magnetice nucleare se pot însă revela prin măsurători spectoscopice, de rezonanţă, care se adresează ordinului lor energetic de manifestare. Datele experimentale ale magnetismului sistemelor atomice şi moleculare se modelează suficient de bine considerînd electronii supuşi interacţiilor reciproce şi cîmpului magnetic extern drept singure surse ale fenomenelor detectate.

Formulele generice ale electromagnetismului (de exemplu energii şi forţe de interacţie, ecuaţiile Maxwell) suferă unele modificări convenţionale, în funcţie de sistemul de unităţi folosit. Anticipînd că, respectînd tradiţii *de fapt* ale magnetochimiei vom încălca normele *de drept* ale sistemului internaţional de unităţi fizice, ne vom raporta, totuşi, pentru început, la acesta, în scopul evitării confuziei informaţiei de bază în comparaţia cu litera manualelor de fizică dedicate capitolelor de electromagnetism.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.1.1 Ecuaţii în Sistemul Internaţional de untităţi.

În sistemul internaţional, forţa exercitată asupra unei particule încărcate cu sarcina q, deplasîndu-se cu viteza $\vec{v}$, în cîmpul electric $\vec{E}$, şi prin densitatea de flux magnetic (sau inducţia magnetică), $\vec{B}$ este:

$$\vec{F} = q\vec{E} + q\vec{v} \times \vec{B}. \tag{5.1}$$

Primul termen al forţei 5.1 este al interacţiei Coulombiene, al doilea reprezentînd forţa Lorentz. Sursa elementară a unui cîmp electric, ca funcţie în coordonatele spaţiale, $\vec{r}$, poate fi privită drept o sarcină punctuală Q (alta decît cea suferind acţiunea cîmpului):

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{Q\vec{r}}{|\vec{r}|^2} = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{Q}{r}, \tag{5.2}$$

iar a densităţii cîmpului magnetic drept un curent elementar, de intensitatea I, orientat în spaţiu pe direcţia $d\vec{l}$,

$$\vec{B} = \frac{\mu}{4\pi}\frac{Id\vec{l} \times \vec{r}}{|\vec{r}|^3} \tag{5.3}$$

Pentru întrezărirea unei oarecare generalităţi, putem observa că elemente de acest tip se suprapun liniar dacă există mai multe sarcini ori mai mulţi curenţi, mergînd pînă la integrarea pe volum a densităţilor sarcinii sau curentului, în problemele continue din punct de vedere al distribuţiei spaţiale.

În expresiile cîmpurilor electric şi magnetic apar factorii permitivităţii dielectrice ε şi a permeabilităţii magnetice μ. Aceşti factori se pot raporta la valorile definite pentru vid. ε_0 şi μ_0, prin intermediul mărimilor relative adimensionale ε_r şi μ_r, existînd relaţiile evidente:$\varepsilon = \varepsilon_0\varepsilon_r$ şi $\mu = \mu_0\mu_r$. [1]

Cîmpul magnetic propriu-zis (intensitatea cîmpului magnetic) se defineşte prin intermediul relaţiei:

$$\vec{B} = \mu\vec{H}. \tag{5.4}$$

Limitîndu-ne numai la mărimile de tip magnetic, precizăm unităţile lor de măsură în sistemul internaţional: inducţia, $\vec{B}$ în T (Tesla), cîmpul magnetic, $\vec{H}$, în Am^{-1}(Amper/metru) ori, echivalent, în $JT^{-1}m^{-3}$(Jouli/Tesla

[1] Permeabilitatea dielectrică şi permitivitatea magnetică specifice vidului, respectă relaţia reciprocă $(\varepsilon_0\mu_0)^{-1/2} = c$, unde c este viteza luminii în vid.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

metru^3), permeabilitatea, μ, în Hm^{-1}(Henry/metru), ori, mai transparent, în NA^{-2}(Newton/Amper^2). O definiţie importantă este aceea a momentului magnetic, o mărime concepută ca fiind direct proporţională cu momentul cinetic al electronilor a căror mişcare determină, în principiu cîmpul magnetic. Acesta se notează generic prin vectorul $\vec{\mu}$ şi nu trebuie confundat, în semnificaţie şi notaţie, cu mărimea anterior definită a permeabilităţii magnetice, μ. Eventual, tot prin notatie nevectorială μ vom desemna uneori modulul vectorului $\vec{\mu}$. Posibilitatea confuziei se va reduce mai departe, deoarece în rutina acestei lucrări nu vom fi interesaţi explicit de mărimea permeabilităţii, adoptînd alte notaţii convenabile, care o substituie sau ignoră, aşa încît notaţia μ va fi rezervată cu precădere momentelor.

Momentul magnetic poate fi privit ca o sursă locală a unei componente de cîmp magnetic. Un moment magnetic interacţionează cu un cîmp extern, tinzînd să se alinieze paralel acestuia. Energia potenţială a unui moment $\vec{\mu}$ în cîmpul extern $\vec{H}$ este:

$$\mathcal{E} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu B \cos(\vec{\mu}, \vec{B}). \tag{5.5}$$

Unitatea de măsură corespunzătoae este JT^{-1}(Jouli/Tesla). Tendinţa alinierii paralele a celor doi vectori se vede imediat din această expresie ca urmare a naturii sale de produs scalar şi a semnului negativ ce o afectează, valoarea minimă, $-\mu B$, deci stabilitatea mecanică maximă, obţinîndu-se evident la $\cos(\vec{\mu}, \vec{B}) = 1$. O relaţie asemănătoare se scrie pentru energia unui moment de dipol al sarcinii, $\vec{\mu}_e$, în cîmp electric,$-\vec{\mu}_e\vec{E}$, cînd există aceeaşi tendinţa de aliniere paralelă.

Permeabilitatea magnetică a unei probe macroscopice, μ, ori mai precis, partea sa relativă, μ_r, conţine în mod tacit caracteristicile intrinseci ale probei exprimimînd reacţia structurii electronice a materialului faţă de o densitate externă de flux magnetic. În general, este cazul unor dependenţe funcţionale pe care le notăm generic $\mu_r = \mu_r\{\vec{E}, \vec{B}\}$, ori $\mu_r = \mu_r\{\vec{E}, \vec{H}\}$ ce pot fi uneori foarte complicate, în tabloul extrem de variat al proprietăţilor electrice şi magnetice ale substanţei. Pentru a puncta deja unele aspecte menionăm că, în material, această cantitate poate fi anizotropă, căpătînd caracter tensorial notat, de exemplu, prin $\overleftrightarrow{\mu_r}$. Cu raţionalizarea şi explicitarea acestor dependenţe de material se ocupă, în fapt, domeniul magnetismului molecular, încercînd adresarea la sursa de principiu a fenomenelor: structura electronică internă. Definiţii referitoare la proprietăţile specifice ale probei sînt cele ale magnetizării, $\vec{M}$, şi susceptibilităţii magnetice, χ. Acestea se introduc prin

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

rescrierea relaţiei 5.4, după cum urmează:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0(1 + \chi)\vec{H}. \tag{5.6}$$

Formulări alternative evidente sînt

$$\mu_r = 1 + \chi, \tag{5.7}$$

sau

$$\vec{M} = \chi\vec{H}. \tag{5.8}$$

În ciuda aparenţei de simplitate a ultimei expresii, situaţiile practice pot fi, în realitate, complexe ca urmare a dependenţelor structurale funcţionale deja invocate. Din aceeaşi perspectivă se poate observa că susceptibilitatea poate avea caracter tensorial. Detalii privind natura susceptibilităţii, o mărime centrală a magnetismului, vor fi oferite într-o secţiune următoare.

Magnetizarea are aşadar semnificaţia unui cîmp magnetic indus în probă de către cîmpul extern şi se măsoară, ca atare, în aceleaşi unităţi ca şi $\vec{H}$, anumė $\dot{J}T^{-1}m^{-3}$. Ca sursă fizică, magnetizarea, poate proveni din curenţii circulari induşi în probă de cîmpul extern, caz în care rezultă un cîmp intern opus acestuia şi din alinierea faţă de cîmp a momentelor existente în volumul acesteia, caz în care se creează un cîmp paralel celui impus. Aşadar, magnetizarea are semnificaţia însumării în volumul V a unor momente magnetice (induse sau existente), $\vec{M} \tilde{} (\sum_i N_i\vec{\mu}_i)/V$, unde N_i desemnează generic numărul de particule clasificate după indicii formali i. Semnificaţia magnetizării drept moment magnetic pe volum se relevă şi dacă se compară unitatea de măsură a acesteia, $\dot{J}T^{-1}m^{-3}$, cu cea a momentului $\dot{J}T^{-1}$. Din această perspectivă reiese că susceptibilitatea anterior definită este un factor adimensional. Se obişnuieşte, însă, exprimarea susceptibilităţii în unităţi de volum, cm^3/g, ori cm^3/mol (mai riguros, în SI, m^3/kg şi m^3/mol), caz în care păstrînd unitatea anterior precizată a cîmpului $\vec{H}$, magnetizarea capătă sensul unui moment magnetic macroscopic, al unităţii de volum, respectiv al molului de substanţă.

5.1.2 Ecuaţii în Sistemul Gaussian de unităţi.

În cele ce urmează vom retranscrie relaţiile de mai sus în sistemul electromagnetic numit Gaussian, o variantă a unităţilor din cadrul CGS (centimetru-gram-secundă). În acest sistem, forţa se rescrie:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\vec{F} = q\vec{E} + \frac{1}{c} q\vec{v} \times \vec{B}, \tag{5.9}$$

unde c este viteza luminii. Avantajul sistemului constă în scrierea fără factori dielectrici a cîmpului electrostatic,

$$\vec{E} = \frac{Q\vec{r}}{|\vec{r}|^2} \sim \frac{Q}{r}, \tag{5.10}$$

fapt ce îl aseamănă formal cu practicile sistemului atomic de unităţi, cu care sistemul Gaussian se intercalează în măsurătorile pe terenul magnetochimiei. Inducţia magnetică se scrie, deasemeni, fără factorul permeabilităţii:

$$\vec{B} = \frac{1}{c} \frac{Id\vec{l} \times \vec{r}}{|\vec{r}|^3}. \tag{5.11}$$

O diferenţă de factori apare şi în definiţiile implicite ale proprietăţilor materialelor în cîmp magnetic, unde se ia:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} = (1 + 4\pi\chi)\vec{H}. \tag{5.12}$$

În pofida egalităţii directe între membrii conţinînd cantităţile $\vec{B}$ şi $\vec{H}$ în expresia de mai sus şi a setării la unitate a valorii permeabilităţii vidului, aceasta îşi joacă în continuare rolul dimensional, cei doi vectori avînd măsuri diferite. Astfel, în sistemul GCS Gaussian, inducţia magnetică, $\vec{B}$, îşi are unitatea de măsură în Gauss(G), iar intensitatea cîmpului magnetic, în Oersted(Oe). Relaţiile cu SI sînt : $1G = 10^{-4}T$ şi $1Oe = 10^3 Am^{-1}$.

O uzanţă comună a magnetochimiei, fără să reiasă însă din necesităţi de conversie între sisteme diferite de unităţi este *substituirea în notaţie a vectorului densităţii de flux, $\vec{B}$, prin $\vec{H}$* , continuată cu utilizarea însăşi a denumirii de cîmp magnetic. Prin reatribuirea $\vec{B} \to \vec{H}$, ecuaţia 5.5 se rescrie

$$\mathcal{E} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos(\vec{\mu}, \vec{H}), \tag{5.13}$$

unde mărimea notată $\vec{H}$ se exprimă acum în Gauss (G). Atenţie, deci, la posibilele confuzii din cauza situaţiei inversate, la denumiri şi unităţi, faţă de notaţii, în raport cu cele date anterior privind transferul între SI şi CGS. Momentul magnetic se tratează acum în ergi/Gauss ($1erg = 10^{-7}J$) ori eventual în alte unităţi derivate.Magnetizarea apare în termenii cm^3Gauss, iar susceptibilitatea în cm^3 ori cm^3/mol.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aşa cum am arătat deja, detaliile selectate în această secţiune au intenţionat, în afara introducerii propriu-zise în domeniu şi stabilirea acordului cu alte limbaje de exprimare, specifice comunităţii fizicienilor. De la un punct, însă drumurile se despart, atît în terminologie şi unităţi, cît şi în paradigma însăşi a cercetării ştiinţifice. Chimistul, după sinteză, este interesat de problemele ce se focalizează la nivelul atomului şi înconjurării lui imediate, şi se exprimă, pe cît se poate, în termenii structurii moleculare. Fizicianul este interesat în ultimă instanţă de formularea unor modele transparente construite prin mărimi şi parametri cu accesibilitate experimentală, a căror relaţie cu parametrii structurali microscopici nu este întotdeauna imediată. Pe de altă parte, o tendinţă, istorică, dar şi actuală, a dezvoltării magnetochimiei, este de a prelua în sfera modelelor asimilate magnetismului molecular concepte născute din modele timpurii, fenomenologice, construite de fizicieni pentru reţele extinse.

5.1.3 Susceptibilitate magnetică.

Susceptibilitatea magnetică este o mărime convenind să descrie capacitatea unei probe de a căpăta magnetizare în prezenţa unui cîmp magnetic, expresia corespunzătoare avînd forma unei derivate:

$$\overleftrightarrow{\chi} = \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}}. \tag{5.14}$$

Magnetizarea are semnificaţia unui moment magnetic macroscopic achiziţionat de probă, de unde şi convenţia măsurării sale în cm^3/g , ori cm^3/mol, dacă ne raportăm la măsura chimică a cantităţii. Ţinînd seama că atît magnetizarea cît şi momentul magnetic sînt vectori, mărimea susceptibilităţii are caracteristicile unui tensor de ordinul II. Aceasta înseamnă că poate fi descris de o matrice, în cazul de faţă de dimensiunile 3×3 , ale cărei intrări exprimă reacţia unei componente date (x, y sau z) a vectorului magnetizării în raport de componentele vectoriale ale cîmpului magnetic. Mărimea tensorială a susceptibilităţii ar cuprinde în general 9 componente, dar în realitate maximum 3 pot fi independente, întrucît se poate efectua o rotaţie corespunzătoare a probei care aduce matricea $\overleftrightarrow{\chi}$ la forma diagonală. Caracterul general tensorial al susceptibilităţii este o expresie a anizotropiei posibile a proprietăţilor magnetice în volumul substanţei şi chiar fără a intra în detaliile necesare putem accepta intuitiv că magnetizarea se orientează paralel cu anumite caracteristici spaţiale ale structurii moleculare şi în ultimă instanţă electronice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Diagonalizarea menţionată a tensorului susceptibilităţii se atinge atunci cînd aceste direcţii interne privilegiate devin paralele cu triedrul de referinţă la care raportăm cîmpul magnetic extern. Aşadar, caracteristica anizotropiei a susceptibilităţii se descrie suficient prin 3 numere ce se pot nota χ_x, χ_y şi χ_z. În multe cazuri se lucrează cu o susceptibilitate izotropă, care se reduce, astfel, la un caracter scalar. Această izotropie este adevărată atunci cînd avem de a face cu o problemă a cărei simetrie se descrie printr-un grup cubic (implicînd tetraedru, octaedru, sau cub), în care toate direcţiile spaţiale devin riguros echivalente. Totuşi, chiar cînd simetria nu permite această identificare se lucrează din cerinţe ale simplificării cu o susceptibilitate scalară, χ, acceptată, în sens tacit, ca o valoare medie a eventualelor componente tensoriale diagonalizate:

$$\chi = \frac{dM}{dH}. \tag{5.15}$$

Presupunînd variaţii suficient de mici ale cîmpului magnetic se poate transforma definiţia prin derivate într-una cu diferenţe finite:

$$\chi \simeq \frac{M - M_0}{H - H_0}, \tag{5.16}$$

unde M este magnetizarea la valoarea H a cîmpului iar M_0 este magnetizarea la referinţa H_0 a cîmpului extern (mărimile nu mai sînt privite vectorial). Presupunem acum că avem de a face cu o probă nemagnetizată în absenţa cîmpului, adică $M_0 = 0$ cînd $H_0 = 0$, fapt valabil pentru toate materialele ce nu se comportă ca magneţi permanenţi. Mai mult, şi acestia din urmă pot fi aduşi prin tratament termic la o formă nemagnetizată, aşa încît o formulă de lucru convenabilă a susceptibilităţii poate fi:

$$\chi \simeq \frac{M}{H} \tag{5.17}$$

Avînd în vedere că magnetizarea este, în esenţă, un moment magnetic al întregii probe, putem descrie situaţia acesteia prin energia unui moment în cîmp, adică

$$E = -\vec{M} \cdot \vec{H} \to -MH. \tag{5.18}$$

Trecerea în ultimul membru la exprimara ne-vectorială $-MH$ a presupus implicit alinierea de echilibru a probei faţă de cîmp şi mărimea corespunzătoare a magnetizării. În continuare făcînd uz de 5.17 se poate rescrie

$$E \simeq -\chi H^2 \tag{5.19}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Analizînd ultima formulă se poate conchide că în cazul unei probe cu valoare pozitivă a susceptibilităţii principiul evoluţiei către minimului energetic impune o tendinţa către o valoare mare a cîmpului, în timp ce, pentru probe cu susceptibilitate negativă, stabilizarea presupune anularea cîmpului. Tocmai această evoluţie diferenţiată stă în departajarea calitativă a substanţelor în două tipuri generice de manifestări magnetice: comportatea diamagnetică ($\chi < 0$) sau paramagnetică ($\chi > 0$). Într-un cîmp magnetic neomogen o probă diamagnetică va tinde să evadeze în direcţia de scădere a acestuia, pe cînd o probă paramagnetică va căuta o zona de cîmp intens.

5.2 Mărimi magnetice la nivel cuantic.

5.2.1 Comportarea diamagnetică

O primă sursă cuantică a susceptibilităţii magnetice este aşa numita componentă diamagnetică. Diamagnetismul este o comportare generală a materiei şi este datorat existenţei orbitalelor electronice cu electroni împerecheaţi. Diamagnetismul nu ne va interesa în mod particular în cadrul magnetismului molecular, deoarece valoarea sa se dovedeşte mică şi estimabilă, în mod satisfăcător prin relaţii simple cu compoziţia chimică. Diamagnetismul conferă o susceptibilitate mică şi negativă, care apare suprapusă peste alte eventuale surse ale fenomenelor magnetice. Aceasta înseamnă că în interiorul materiei se crează o magnetizare ce se comportă ca un cîmp magnetic opus celui în care se află proba. Mecanismul său este efectul macroscopic al regulii lui Lenz: cîmpul extern induce o buclă de curent care la rîndul ei crează propriul cîmp magnetic, ce după regulile compunerii vectoriale se opune primului. La nivel microscopic buclele de curent sînt chiar mişcările spaţiale ale electronilor în orbitalele ocupate, iar dacă este cazul electronilor din miez este vorba, simplu, de orbitalele atomice. În ipoteza orbitelor circulare, de tip atomic, şi lucrînd în sistemul CGS, susceptibilitatea diamagnetică este proporţională cu ariile asimilate acestor orbite:

$$\chi_{dia} = -\frac{N_A e^2}{6mc^2} \sum_i \bar{r}_i^2. \tag{5.20}$$

Mai riguros, cantităţile $\bar{r}_i^2$ ar trebui să se raporteze la orbitale colective, moleculare, nefiind restricţii de principiu în estimarea unei asemenea forme. Avînd în vedere că în cazul electronilor din miez care, prin numărul lor dau

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

contribuţia majoră în susceptibilitatea diamagnetică, colectivizarea moleculară practic încetează, orbitele atomice sînt suficient de bune în expresia de mai sus, iar cum situaţia lor este comparabilă în diverse materiale reiese aditivitatea acceptabilă a diamagnetismului molecular ca funcţie de termeni constanţi asociaţi atomilor componenţi. Pentru corectarea faptului anterior sugerat că electronii periferici, de valenţă participă la diamagnetism pe orbite colective se pot furniza, empiric incremente aditive după anumite caracteristici structurale: legături multiple, cicluri aromatice, etc. Acest sistem de constante atomice şi incremente structurale cu care se poate estima susceptibilitatea diamagnetică moleculară este cunoscut sub numele de sistemul Pascal. Din cauza contribuţiei preponderente a miezurilor atomice, în atom şi prin extensie, în moleculă, susceptibilitatea totală este proporţională cu numărul total de electroni conţinuţi şi prin aceasta cu masa atomică sau moleculară. Întîmplarea face ca pentru molecule să fie în general acceptabilă o relaţie simplă cu masa moleculară, M,

$$\chi_{dia} \simeq -\frac{M}{2} \cdot 10^{-6} \ \ cm^3/mol \tag{5.21}$$

Asemenea relaţie, sau sistemul Pascal slujesc la corectarea datelor măsurate ale susceptibilităţii, pentru ca valoarea rămasă după eliminarea părţii estimate a diamagnetismului să caracterizeze celelalte tipuri de comportări magnetice din sistem.

5.2.2 Comportarea paramagnetică.

Exceptînd diamagnetismul, fenomenul magnetic elementar este conferit de existenţa unui moment magnetic asociat electronilor neîmperecheaţi. Acest gen de comportare magnetică se numeşte paramagnetism. Există două surse elementare ale sale: momentul magnetic de spin, $\hat{\mu}_s$, şi momentul magnetic orbital, $\hat{\mu}$. Ele sînt proporţionale cu momentul cinetic de spin, $\hat{s}$, şi momentul cinetic orbital, $\hat{l}$. Pentru stări pure, dacă numerele cuantice orbital şi de spin sînt numere cuantice bune (cazul atomilor liberi), această proporţionalitate se scrie, separat, pe aceste componente, luînd ca unitate mărimea numită magneton Bohr, β:

$$\hat{\mu}_l = \beta \hat{l}, \tag{5.22}$$

$$\hat{\mu}_s = g_e \beta \hat{s}, \tag{5.23}$$

unde factorul g_e este numit factor giromagnetic sau Landé al electronului liber , $g_e = 2.0023$, aşa încît avem, practic, $\hat{\mu}_s = 2\mu_B \hat{s}$. Relaţiile de sus se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pot scrie şi sub forma proporţionalităţii modulului momentelor magnetice cu modulul momentelor cinetice, adică:

$$\mu_l = \beta\sqrt{l(l+1)}, \tag{5.24}$$

$$\mu_s = g_e\beta\sqrt{s(s+1)}. \tag{5.25}$$

Magnetonul Bohr are următoarea definiţie : $\beta = e\ \hbar/2m_e = 9.27402 \cdot 10^{-24} JT^{-1}$, în SI iar în sistemul CGS Gaussian $\beta = e\ \hbar/2m_e c = 9.27402 \cdot 10^{-21} erg/Gauss$. Momentele magnetice sînt manifeste atunci cînd momentele cinetice asociate sînt nenule, iar în cazul momentului orbital apar restricţii suplimentare impuse de simetrie, dacă nu avem simplu de a face cu situaţia unui atom liber. Pentru un singur electron, momentul magnetic de spin este, desigur nenul, şi acest moment magnetic elementar este sursa din care apar alte manifestări fizice, legate de interacţia reciprocă a momentelor de spin.

Pentru sisteme de mai mulţi electroni momentul magnetic total este suma tuturor momentelor cinetice orbitale şi de spin ale electronilor

$$\hat{\mu}_{total} = \beta \sum_{i}^{nr.electroni} (\hat{l}_i + g_e\hat{s}_i). \tag{5.26}$$

Electronii împerecheaţi nu dau moment magnetic orbital sau de spin, anulîndu-şi reciproc contribuţiile operatorilor. Forma de mai sus rămîne principial corectă, eventuale aproximaţii reieşind din modul de preparare a funcţiei de undă cu ajutorul căreia se vor extrage valorile de aşteptare (valorile medii pe stări) ale operatorului, natura funcţiei depinzînd, la rîndul ei de termenii de interacţie introduşi sau neglijaţi în Hamiltonian. În locul descrierii detaliate, pe electroni, a operatorului momentului cinetic, se poate trece, în mod efectiv, la o formularea după momente cinetice orbitale şi de spin ale unui termen spectral, $\hat{L} = \sum_i \hat{l}_i$, $\hat{S} = \sum_i \hat{s}_i$ înţeles ca funcţie intrinsec polielectronică.

$$\hat{\mu}_{total} = \hat{\mu}_L + \hat{\mu}_S = \beta(k\hat{L} + g\hat{S}). \tag{5.27}$$

Factorul Landé, g, al stării caracterizate de numerele cuantice L şi S poate să fie mult diferit de valoarea specifică electronului liber, g_e., valoarea curentă, g, înglobînd amestecul spin-orbită şi amestecul cu spinul stărilor excitate. Deasemeni, factorul k ce afectează operatorul orbital sugerează efecte complexe reieşite din posibilitatea ca în situaţia concretă numărul orbital să nu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

fie un număr cuantic bun. Adesea are loc ori stingerea prin factori de simetrie, pe de o parte, sau de covalenţă, dacă simetria nu a impus interdicţie totală, a rolului părţii orbitale.

Informatii suplimentare

Stingerea componentei orbitale a momentului de spin poate fi înţeleasă clar precizînd că indicatorul orbital L (sau l) descrie comportarea în spaţiul tridimensional a unei funcţii de undă şi işi îndeplineşte calitatea de număr cuantic în simetria sferică. În acest caz, numărul cuantic orbital ia valori întregi, $L = 0, 1, 2, 3...$corespunzînd unor notaţii consacrate ale formelor orbitale,respectiv $\Gamma = S, P, D, F...$Numerele cuantice L şi notaţiile lor literale corespund reprezentărilor ireductibile ale grupului infinit al sferei, avînd, aşadar o puternică semnificaţie de simetrie. Simetria sferică a orbitalelor atomici desemnaţi de numerele l sau a termenilor spectrali [2] clasificaţi după L se pierde în cazul în care atomul se implică în legătură. Aceasta are semnificaţia directă a deformării norului electronic la formarea legăturii. La pierderea simetriei sferice numerele cuantice L nu mai sînt bune pentru a caracteriza riguros sistemul. Aceasta provoacă şi efectul de stingere a componentei vectoriale de moment magnetic purtată de vectorii orbitali. Totuşi, în unele cazuri aparte, precum cazul termenilor P în simetria cubică, ori P şi D în cea icosaedrică, degenerarea iniţială se păstrează caz în care se poate continua utilizarea valorilor respective ale numărului L.

Ridicarea incompletă a degenerării poate favoriza, dacă simetria grupului o permite, persistenţa unor componente ale momentului magnetic orbital. Cerinţa de simetrie se explică pe scurt după cum urmează: componenta după o axă a unui moment cinetic (şi cel magnetic ce derivă din el) are semnificaţia unei rotaţii în jurul acestei axe. Operatorul de moment este descris într-un grup punctual ca o reprezentare tridimensională, $\Gamma_{R_xR_yR_z\supset}$, (reductibilă sau nu) cuprinzînd cele trei axe spaţiale de rotaţie. Pentru ca momentul să nu se anuleze după cel puţin una din componente, în cazul unei baze orbitale descrise de reprezentarea Γ trebuie ca următorul produs direct al reprezentărilor,$\Gamma \otimes \Gamma_{R_xR_yR_z} \otimes \Gamma$ să conţină reprezentarea total simetrică a grupului, Γ_0. Această condiţie asigură faptul că integrala $\langle \Psi_\Gamma | \hat{\mu} | \Psi_\Gamma \rangle$ nu se anulează din raţiuni de simetrie. O formulare echivalentă a condiţiei $\Gamma \otimes \Gamma_{R_xR_yR_z} \otimes \Gamma \supset \Gamma_0$ este cerinţa ca reprezentarea $\Gamma \otimes \Gamma = \Gamma^2$, să conţină reprezentarea momentului (ori a rotaţiei sau altfel spus a vectorului axial): $\Gamma^2 \supset \Gamma_{R_xR_yR_z}$.

[2]Notaţia cu majusculă,L, a termenilor spectrali este doar o demarcaţie convenţională, esenţa matematică a chestiunii fiind aceeaşi. Termenii spectrali sînt, în mod general, concepuţi ca funcţii polielectronice, în timp ce orbitalele atomice sînt funcţii monoelectronice (se referă la un singur electron).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Chiar cînd simetria permite apariţia unei componente orbitale covalenţa face ca descrierea relaţiilor inter-orbitale necesare să nu se mai refere la un singur centru. Aceasta face ca o bună parte din valoarea de aşteptare a momentului să depindă de interacţii ale unor orbitale la distanţă, din care multe se pot neglija. Contribuţia se atenuează deci cu factorul de amestec cu care se poate regăsi o problemă de un centru. Ceea ce este important de notat e că numărul cuantic al spinului nu are o semnficaţie legată de formarea spaţială a legăturii chimice. Practic numărul cuantic de spin vine, formal, dintr-un spaţiu independent de cel cartezian şi nu este afectat de considerente sterice ca cele dinainte. Este motivul pentru care componenta de spin persistă, în timp ce partea orbitală este sensibilă la efectele chimice. Există şi un cuplaj al spaţiului spinului cu cel geometric, cuplajul spin-orbită, dar acesta este îndeobşte slab.

Pentru fixare, să exemplificăm pe cazul simetriilor cubice, unde, în T şi O rotaţiile se comportă ca reprezentarea T_1, iar în O_h, ca T_{1g}. Luînd cazurile reprezentărilor orbitale tridimensionale $\Gamma = T_1$ sau T_2 (în T şi O) şi $\Gamma = T_{1g}, T_{1u}, T_{2g}, T_{2u}$ (în O_h) constatăm că toate pătratele corespunzătoare conţin reprezentarea rotaţiei : $\Gamma = T_1^2 = T_2^2 = A_1 + T_1 + T_2 \supset T_1$ (în T şi O) şi $\Gamma = T_{1g}^2 = T_{1u}^2 = T_{2g}^2 = T_{2u}^2 = A_{1g} + T_{1g} + T_{2g} \supset T_{1g}$(în O_h). Aşadar componenta orbitală este permisă în aceste grupuri în cazul unui termen spectral de tip T. Dacă luăm în aceste grupuri reprezentările de tip E constatăm că în nici o variantă condiţia de simetrie a neanulării valorii momentului nu se respectă: $\Gamma = E^2 = T_2^2 = A_1 + A_2 + E \not\supset T_1$(în T şi O) precum şi $\Gamma = E_g^2 = E_u^2 = A_{1g} + A_{2g} + E_g \not\supset T_{1g}$. Astfel se justifică binecunoscuta afirmaţie că termenii dublu degeneraţi sting contribuţia orbitală, iar cei triplu degenaţi orbital o permit.

Datorită acestor extincţii, adesea, momentul magnetic rămîne determinat exclusiv de partea de spin. Expresia 5.27 are natură efectivă, deoarece factorii ajustativi g şi k includ anumite aproximaţii, iar numerele cuantice L şi S sînt desemnate să descrie global problema, de exemplu fără a opera explicit cu operatorii electronilor individuali.

O situaţie aparte o reprezintă aceea în care, în urma cuplajelor semnificative a momentelor cinetice şi orbitale de pe aceeaşi orbită operatorul cuantic sumă, $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$, ceea ce în termeni de numere cuantice înseamnă crearea setului $J = \{|L - S| \div L + S\}$. Momentul magnetic apare direct proporţional cu momentul cinetic total:

$$\hat{\mu}_J = g_J \beta \hat{J}, \tag{5.28}$$

ori,

$$\mu_J = g_J \beta \sqrt{J(J+1)}, \tag{5.29}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unde factorul giromagnetic asociat acestei stări se găseşte din raţiuni de cuplaj vectorial:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \tag{5.30}$$

Această manieră de descriere este aplicabilă în cazul ionilor lantanoidici, unde numărul cuantic J caracterizează bine stările ionilor liberi sau intraţi în combinaţii.

În condiţiile în care numerele cuantice L şi S sînt separat numere cuantice bune, stările sistemului pot fi descrise complet considerînd şi componentele proiecţiei lor după axa z, respectiv M_L şi M_S. O stare de spin se notează atunci, apelînd la notaţia *ket* prin $|S, M_S\rangle$ existînd $2S+1$ valori ale proiecţiei, în intervalul $M_S = \{-S, ...+S\}$(cu variaţie din unitate în unitate). Numerele cuantice ale spinului şi stările de spin sînt termenii formînd soluţiile ecuaţiilor de valori şi vectori proprii ale operatorilor de spin:

$$\hat{S}^2|S, M_S\rangle = S(S+1)|S, M_S\rangle. \tag{5.31}$$

$$\hat{S}^z|S, M_S\rangle = M_S|S, M_S\rangle. \tag{5.32}$$

Informaţii suplimentare.

Relaţiile enumerate pînă aici, în această secţiune aparţin generalităţilor expuse de obicei în capitolele introductive dedicate numerelor cuantice şi structurii atomului. În cele ce urmează vom enumera şi alte cîteva detalii algebrice privind operatorii de spin, ce devin utile în cazul abordării generale a problemelor legate în ultimă instanţă de momentele cinetice. Componentele $\hat{S}^z$ şi $\hat{S}^y$ ale operatorului $\hat{S}$ pot fi utilizate la constituirea unor operatori, numiţi sugestiv de creştere,$\hat{S}^+$, şi de coborîre,$\hat{S}^-$, cu ajutorul cărora se poate "vizita" întreg setul de stări proprii ale spinului, mărindu-le sau micşorîndu-le progresiv indicele proiecţiei:

$$\hat{S}^+ = \hat{S}^x + i\hat{S}^y, \tag{5.33}$$

$$\hat{S}^- = \hat{S}^x - i\hat{S}^y, \tag{5.34}$$

$$\hat{S}^+|S, M_S\rangle = \sqrt{(S - M_S)(S + M_S + 1)}|S, M_S + 1\rangle, \tag{5.35}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\hat{S}^-|S, M_S\rangle = \sqrt{(S + M_S)(S - M_S + 1)}|S, M_S - 1\rangle, \tag{5.36}$$

în care notaţia i se referă la unitatea imaginară ($i = \sqrt{-1}$). Se observă că factorii numerici cuprinşi în operatorii de creştere şi de coborîre limitează operaţiile respective pînă la extremele setului, respectiv $|S, S\rangle$ şi $|S, -S\rangle$ '(adică $\hat{S}^+|S, S\rangle = 0, \hat{S}^-|S, -S\rangle = 0$). Relaţiile 5.31 -5.36 sînt utile în sens concret atunci cînd se lucrează cu operatori construiţi sub forma celor de spin asupra bazelor ce constau în funcţii de spin.

În fine, proprietăţi importante ale operatorilor sînt relaţiile de comutare,

$$[S^x, \hat{S}^y] = S^x S^y - S^y S^x = i\hbar \hat{S}^z, \tag{5.37}$$

$$[S^y, \hat{S}^z] = S^y S^z - S^z S^y = i\hbar \hat{S}^x, \tag{5.38}$$

$$[S^z, \hat{S}^x] = S^z S^x - S^x S^z = i\hbar \hat{S}^y, \tag{5.39}$$

care se obţin formal una din alta prin permutările ciclice, între membri, ale indicilor x, y, z, luaţi în această succesiune. În cazul utilizării operatorilor de creştere şi de coborîre, în locul perechii $\hat{S}^x, \hat{S}^y$ comutatorii se pot converti după cum urmează

$$[S^+, \hat{S}^z] = S^+ S^z - S^z S^+ = i\hbar \hat{S}^-, \tag{5.40}$$

$$[S^-, \hat{S}^z] = S^- S^z - S^z S^- = i\hbar \hat{S}^+, \tag{5.41}$$

$$[S^+, \hat{S}^-] = S^+ S^- - S^- S^+ = 2i\hbar \hat{S}^z. \tag{5.42}$$

Incluzînd şi relaţiile de comutare se pot constata următoarele posibilităţi de rescriere a operatorului $\hat{S}^2 = (\hat{S}^x)^2 + (\hat{S}^y)^2 + (\hat{S}^z)^2$, anume

$$\hat{S}^2 = \hat{S}^+ \hat{S}^- - \hat{S}^z + (\hat{S}^z)^2 = \hat{S}^- \hat{S}^+ + \hat{S}^z + (\hat{S}^z)^2 = \frac{1}{2}(\hat{S}^+ \hat{S}^- + \hat{S}^- \hat{S}^+) + (\hat{S}^z)^2, \tag{5.43}$$

relaţie deasemenea utilă în tehnicile de operare asupra funcţiilor de spin. Ca un mic detaliu se poate nota că termenul linear în $\hat{S}^z$ din primele două egalităţi din expresia de mai sus derivă din apariţia comutatorului $[S^x, \hat{S}^y]$ (5.37) atunci cînd se rescrie termenul $(\hat{S}^x)^2 + (\hat{S}^y)^2$ ca funcţie de operatorii $\hat{S}^+, \hat{S}^-$. Cu relaţia 5.43 se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

poate, de exemplu, regăsi celebra expresie 5.31 ce permite una din relaţiile directe între operatori şi numere cuantice.

Expresiile 5.31-5.43 şi consideraţiile subsecvente sînt valabile în forme similare şi pentru ceilalţi operatori ai momentului, $\hat{L}$ şi $\hat{J}$, transcrierea realizîndu-se simplu prin înlocuirea cu aceşti operatori a notaţiei $\hat{S}$. Relaţiile algebrice între componentele momentelor cinetice se reflectă asupra componentelor momentelor magnetice din care acestea rezultă.

Expresia clasică a energiei unui moment în cîmp magnetic este dată de produsul scalar între moment şi cîmp, ca în 5.13 ceea ce în termeni cuantici se respectă la nivel de operatori:

$$\hat{\mathcal{H}}_\mu = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \equiv -\hat{\mu} \cdot \vec{H}, \tag{5.44}$$

unde $\hat{\mathcal{H}}_\mu$ descrie în manieră formală partea din Hamilonianul de interacţie impusă de momentul $\hat{\mu}$. Operarea produsului scalar între operatorul momentului magnetic şi cîmp se poate face fără nici o pierdere de generalitate considerînd axa z a sistemului cuantic aliniată pe direcţia cîmpului. În această situaţie componentele x şi y ale momentului magnetic dau rezultat identic nul în produsul scalar, momentul total fiind reprezentat în această operaţie de componenta $\dot{z}$.

$$\hat{\mathcal{H}}_\mu \rightarrow -\mu_z H_z \equiv \mu_z H, \tag{5.45}$$

unde cantitatea scalară H reprezintă modulul vectorului de cîmp. Mai departe, considerînd expresia de tipul 5.32 (cu echivalenţii săi în termenii momentelor $\hat{L}$ şi $\hat{J}$) se poate constata că proiecţia pe axa z are situaţia privilegiată de a putea fi convertită din operator în număr. O componentă distinctă a operatorilor asociaţi momentelor cinetice (L, S sau J) o constituie proiecţia pe axa z. Luînd contribuţiile orbitale şi cinetice în forma din 5.27 se obţine un Hamiltonian al interacţiei cu cîmpul cunoscut drept termenul Zeeman:

$$\hat{\mathcal{H}}_{Zeeman} = -\beta \left(k \cdot (\hat{L} \cdot \vec{H}) + g \cdot (\hat{S} \cdot \vec{H}) \right), \tag{5.46}$$

Aplicat unei stări descrisă simultan de numerele cuantice L, M_L ale orbitei şi S, M_S ale spinului, ceea ce se formulează sub forma funcţiei produs $|L, M_L\rangle|S, M_S\rangle$, Hamiltonianul Zeeman dă un rezultat simplu:

$$\hat{\mathcal{H}}_{Zeeman}|L, M_L\rangle|S, M_S\rangle = \left(-\beta(kM_L + gM_S)H\right)|L, M_L\rangle|S, M_S\rangle. \tag{5.47}$$

În virtutea frecvenţei naturale a factorilor de spin în magnetism, componenta Zeeman se utilizează practic în forma efectivă de spin:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\hat{\mathcal{H}}_{Zeeman}|S, M_S\rangle = -g\beta H M_S|S, M_S\rangle. \tag{5.48}$$

Formele Hamiltonianului Zeeman arată că într-un set $|S, M_S\rangle_{M_S=-S\div S}$, în prezenţa unui cîmp magnetic are loc o diferenţiere energetică a componentelor iniţial $(2S+1)$ degenerate ale multipletului, consideraţii absolut echivalente privind şi celelalte tipuri de momente. Dacă stările descrise de numerele cuantice corespunzătoare se consideră singurele posibile ale sistemului dat scindarea stărilor acestor degenerări în cîmp fiind lineară după acesta, şi simetrică după distribuţia pantelor, perechile $\pm M_L$ avînd semne opuse ale lor, $\mp g\beta H M_S$.

O formulare mai riguroasă a Hamiltonianului interacţie trebuie să ţină seama că factorul Landé poate avea, în forma cea mai generală, caracter tensorial, renotîndu-l de aceea cu $\overleftrightarrow{g}$. Partea de spin a Hamiltonianului Zeeman se rescrie ca mai jos:

$$\hat{\mathcal{H}}_{Zeeman} = -\beta(\overleftrightarrow{g} \cdot \hat{S}) \cdot \vec{H}, \tag{5.49}$$

Caracterul tensorial al acestei mărimi dă seama, în manieră efectivă de acţiunea unor momente cinetice orbitale care cuplîndu-se cu cele de spin produc, în ultimă instanţă un nou moment magnetic, $\beta\overleftrightarrow{g} \cdot \hat{S}$, cu orientare diferită de partea iniţială, dată de vectorul $\hat{S}$. Oricînd o problemă tensorială de ordin II în spaţiul tridimensional se poate formula prin orientarea sterică favorabilă ce duce la diagonalitate, expresia anizotropă scriindu-se:

$$\hat{\mathcal{H}}_{Zeeman} = -\beta(g_x S_x H_x + g_y S_y H_y + g_z S_z H_z). \tag{5.50}$$

Faptul că interacţia spin-orbită induce anizotropia spaţială a efectelor de spin trebuie asimilat intuitiv, înţelegînd că prin aceasta, alături de termenii puri de spin sosesc contribuţii orbitale ce induc prin natura lor dependenţa de direcţiile spaţiale, dacă grupul punctual de simetrie presupune aceasta.

5.3 Tablou sinoptic al magnetismului molecular.

În cele ce urmează procedăm la o panoramare foarte simplificată a chestiunilor magnetismului molecular. Condiţia elementară a fenomenelor magnetice poate fi privită, cel puţin în sens practic, legată de existenţa spinilor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

neîmperecheaţi pe centrele atomice din moleculă sau reţea (în general, ionii metalici). În lipsa oricărei interacţii între centri această situaţie generează comportarea paramagnetică. Manifestarea sa macroscopică are la bază interacţia liberă, neconcurată de alte fenomene magnetice la scară atomică, a momentelor elementare cu un cîmp magnetic extern. În acelaşi timp, tendinţei cîmpului extern de a-şi alinia paralel momentele magnetice (inducînd prin aceasta o magnetizare macroscopică) i se opune efectul agitaţiei termice, de a orienta haotic aceste momente (reducînd, prin mediere vectorială, magnetizarea probei). Comportarea rezultantă se descrie satisfăcător printr-o dependenţă proportională cu inversul temperaturii,

$$\chi = \frac{C}{T}, \tag{5.51}$$

cunoscută ca legea Curie, în care C are calitate de factor numeric, dependent de material. Graficul dependenţei Curie, (curba a în figura 5.1), anume scăderea monotonă a susceptibilităţii cu temperatura corespunde reducţiei în magnetizare prin agitaţia termică(vezi şi relaţia de paralelism aproximativ între magnetizare şi susceptibilitate). Aceast tip de ecuaţie a fost iniţial, istoriceşte, ales ca expresie empirică, dar are în acelaşi timp o acoperire analitică, aşa cum este schiţat în continuare. Făcînd abstracţie de aspectele cuantice, punerea în ecuaţie a balanţei ordonare magnetică- dezordonare termică este, în fapt, formularea magnetizării ca ponderarea termodinamică a momentelor microscopice:

$$\vec{M} = \frac{\int_\Omega \vec{\mu} \exp\left(\frac{\vec{\mu}\cdot\vec{H}}{kT}\right) d\Omega}{\int_\Omega \exp\left(\frac{\vec{\mu}\cdot\vec{H}}{kT}\right) d\Omega}, \tag{5.52}$$

Aici s-a folosit pe postul cantităţii energetice cerută de factorul Boltzmann expresia 5.18 a energiei unui moment în cîmp extern, iar notaţia Ω se referă la integrarea pe volum. In limita clasică adoptată nu are loc nici o restricţie a principiilor limitînd cîmpul pe direcţia axei z. Atunci, magnetizarea se orientează pe această axă, în celelalte direcţii compensîndu-se nul. Pentru orice altă orientare spaţială a cîmpului extern rezultatele tebuie să fie aceleaşi, izotrope, anizotropia magnetică fiind un fenomen de origine cuantică. Putem, aşadar, transforma integrala de mai sus în:

$$M = \frac{\int_0^\pi \mu \cos\theta \exp(\frac{\mu H \cos\theta}{kT}) d\theta}{\int_0^\pi \cos\theta \exp(\frac{\mu H \cos\theta}{kT}) d\theta}. \tag{5.53}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aceasta se rezolvă cu ajutorul metodelor curente, punîndu-se sub forma unei funcţii numită a lui Langevin, $\mathcal{L}$.

$$M = \mu \mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{kT}\right), \tag{5.54}$$

unde

$$\mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} = \frac{\exp(x) + \exp(-x)}{\exp(x) - \exp(-x)} - \frac{1}{x}. \tag{5.55}$$

Pentru valori mici ale argumentului, prin dezvoltare în serie se obţine rezultatul simplu:

$$\mathcal{L}(x) \simeq x/3. \tag{5.56}$$

În aceste condiţii, magnetizarea devine $M \simeq \mu^2 H/3kT$, fiind în acelaşi timp rezonabilă definiţia 5.17 a susceptibilităţii, de unde avem imediat (raportîndune la 1 mol):

$$\chi \simeq \frac{N_A \mu^2}{3kT}. \tag{5.57}$$

Înlocuind în expresia de mai sus o dependenţă exclusiv de spin a momentului magnetic 6.21 găsim forma

$$\chi \simeq \frac{N_A g^2 \beta^2 S(S+1)}{3kT}. \tag{5.58}$$

Se observă că în ultima ecuaţie s-a regasit o dependenţă de tip Curie, 5.51, în care constanta empirică este explicitată:. $C = N_A g^2 \beta^2 S(S+1)/3k$. Factorului 1/3 apărut în ultimele formule i se poate sugera o semnificaţie euristică: momentul mediu se proiectează nenul (divizîndu-şi cantitatea) doar pe una din cele trei direcţii spaţiale (i.e. pe axa cîmpului). Însistînd în asemenea perspectivă se poate propune şi explicaţia apariţiei cantităţii kT în numitorul 5.57 şi 5.58. Mărimea kT are semnificaţia porţiei de enegie minimal discernabile în sens termodinamic (impropriu spus, "cuanta" de energie) şi atunci fracţia $\overline{n} = \mu H/kT$ descrie numărul de stări, ce contribuie cu momentul μ la magnetizare. Cumulînd ultimele discuţii, magnetizarea scrisă în 5.58 este produsul natural al acestor factori: fracţia de proiecţie, numărul de stări şi cantitatea microscopică generatoare (momentul intrinsec): $M = (1/3)\overline{n}\mu$. Este util de menţionat, pentru rutina de calcul, valoarea $N_A\beta^2/3k = 0,125048 cm^3 K mol^{-1}$, precum se vede, apropiată de fracţia 1/8, ceea ce se constituie într-o utilă regulă mnemotehnică. Pentru scopuri pur

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

orientative, factorul Landé se poate considera $g \sim 2$. Expresiile 5.58 şi 5.53 se referă la sisteme care, din punct de vedere cuantic, pot fi descrise de o singură stare de spin.

În cazul cîmpurilor magnetice intense premizele formei 5.57 nu mai funcţionează, impunîndu-se utilizarea funcţiei de tip Langevin, comportarea fizică plasîndu-se în zona de platou a funcţiei. Fenomene magnetice de ordin superior pot apare pe fondul existenţei centrelor paramagnetice sînt feromagnetismul, antiferomagnetismul şi ferimagnetismul. Aceste comportări sînt datorate efectelor de ordonare a momentelor magnetice microscopice, prin interacţie reciprocă. În cazul feromagnetismului rezultă o ordonare paralelă, în timp ce în situaţia antiferomagnetismului are loc o cuplarea antiparalelă a momentelor vecine. Cuplarea paralelă din cadrul feromagnetismului dă naştere magnetizării macroscopice ce caracterizează magneţi permanenţi. Ferimagnetismul nu este un efect calitativ nou, corespuzînd unei ordonari de tip antifero a unor momente inegale, ce are drept consecinţă o magnetizare rezultantă aparent asemănătoare feromagnetismului.

Principalul aspect extern prin care se disting tipurile *fero-*, *antifero-* şi *para*-magnetice de comportament îl constituie alurile corespunzătoare curbelor de susceptibilitate vs. temperatură (figura 5.1). Deşi aparent curba feromagnetismului nu se distinge calitativ de cea asociată paramagnetismului, în detaliu, prima prezintă un punct care, fără a avea un statut analitic special (e.g. discontinuitate sau inflexiune) delimitează zone cu pante net diferite ale graficelor [3]. Acest punct critic este numit punctul Curie şi se poate considera ca fiind pragul termic la care ordonarea feromagnetică este distrusă şi peste care sistemul devine, esenţialmente, paramagnetic. Curba anti-feromagnetismului se distinge net de celelalte două prin maximul prezentat în punctul critic numit temperatura Néel, peste care sistemul este dezordonat termic, paramagnetic. Tendinţa spre zero a susceptibilităţii, odată cu scăderea temperaturii, corespunde compensării perfecte a momentelor prin alternarea antiparalelă, neperturbată de temperatură.

Comportările de tip *fero-* , *feri-* şi *antifero-* magnetice sînt parţial descrise de formula empirică denumită legea Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T + \theta}. \tag{5.59}$$

În această formă, feromagnetismul corespunde unui parametru empiric $\theta < 0$

[3] Se poate nota, totuşi, că acesta este punct de inflexiune pentru curba χT. De aici, o regularitate respectată în acest punct este $dln\chi/dlnT = -1$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

, iar antifero-magnetismul, $\theta > 0$.

Legea Curie-Weiss rămîne de tip empiric, fiind capabilă doar să simuleze că la o valoare dată a temperaturii pantele curbelor $\chi vs.T$ se ordonează, calitativ, *fero>para>antifero*. Nu există, deasemeni, o relaţie analitică între temperaturile critice (experimentale) Curie sau Néel şi parametrii θ. Se mai observă că din cauza singularităţii din punctul $T = |\theta|$ legea Curie-Weiss a feromagnetismului nu este valabilă pe tot domeniul. Deasemeni, nici în cazul antiferomagnetismului aceasta nu poate descrie alura cu maxim a curbei, simularea fiind valabilă la temperaturi superioare punctului Néel.

O distincţie analitică a proprietăţilor magnetice se obţine din reprezentările $1/\chi vs.T$, cu aspect linear (figura 5.2). Graficul comportării paramagnetice pure trece prin origine, cel al feromagnetismului taie abscisa la temperatura pozitivă $|\theta|/C$, punctul similar găsindu-se în cazul antiferomagnetismului la temperaturi formal negative, $-|\theta|/C$. În ceea ce priveşte ferimagnetismul, în acord cu situaţia sa de combinare formală a cauzei de natură antifero cu efect rezultant de tip fero, se observă că în reprezentarea 5.1 curba sa se aseamănă feromagnetismului, iar în graficele 5.2 cade în zona antiferomagnetismului.

O a treia variantă de reprezentare ce operează discriminarea formelor magnetismui în sisteme oligo- sau policentrice este aceea a momentului magnetic efectiv în funcţie de temperatură. Particula "efectiv" desemnează aici procedura de a atribui comportarea sistemului în interacţie unor momente magnetice formale ale centrelor, ca şi cum interacţia nu ar avea loc. Pentru aceasta, considerăm susceptibilitatea dată de formula 5.57. Cum procedura este convenţională, momentul magnetic se obţine funcţie de temperatură, înglobînd efectele cuplajului intercentric. Calitativ, graficele μ_{ef} $vs.T$ au, evident, acelaşi aspect ca şi reprezentările μ_{ef}^2 $vs.T$, ori, proporţional cu ultimele, ca şi χT $vs.T$. În aceste forme paramagnetismul se manifestă ca un palier, ilustrînd faptul că, dacă în sistem există un singur tip de stare, deci un singur moment cuantic, acesta nu depinde în nici un fel de factori externi, precum temperatura. Temperatura, ca mărime caracteristică sistemelor cu multe particule, intră în joc prin intervenţia în interacţia lor reciprocă. Un sistem tipic antiferomagnetic nu posedă moment rezultant la T=0, în absenţa efectelor termodinamice, ca urmare a compensării momentelor cuantice. Momentul efectiv nenul se cîştigă, odată cu creşterea temperaturii, prin agitaţie termică. Se observă clar atingerea plafonului paramagnetic în care energia agitaţiei termice depăşeste cu mult efectele puse în joc de interacţia între

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

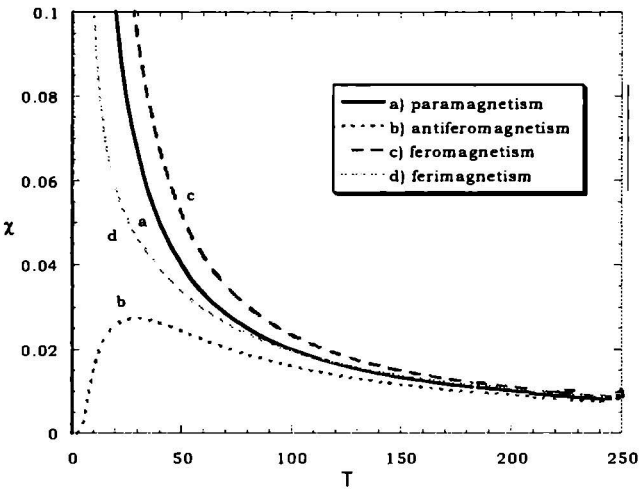


Figura 5.1: Alura generală a curbelor de susceptibilitate vs. temperatură.

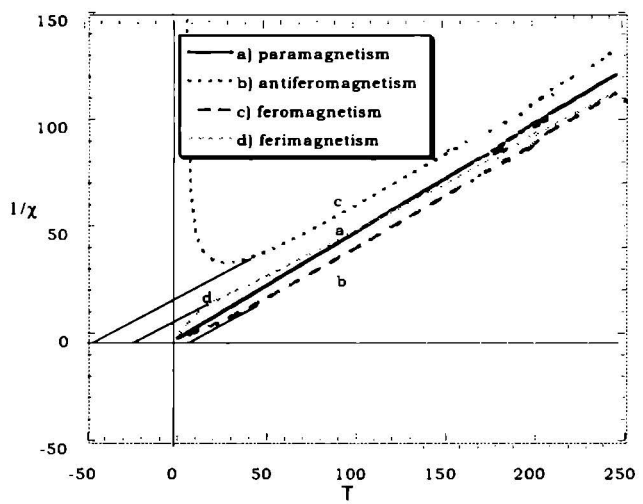


Figura 5.2: Distincţia analitică a proprietăţilor magnetice în reprezentarea $1/\chi \, vs. T$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

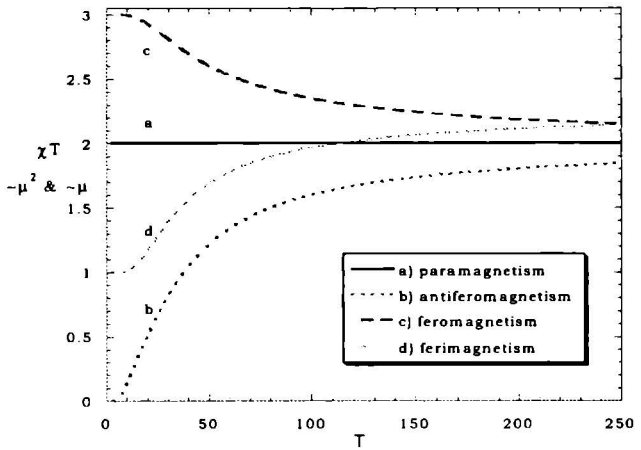


Figura 5.3: Reprezentările grafice μ_{ef} *vs.*T, μ_{ef}^2 *vs.*T sau χT *vs.*T.

centre. O asemenea comportare asimptotică are loc (pe post de minim de această dată) şi în cazul feromagnetismului. Platoul de maxim al μ sau χT de la temperaturi joase reprezintă atingerea cantităţii limită posibile din însumarea momentelor paralele. Pentru ferimagnetism, se vede că tipul de interacţie implicat este de esenţă antifero, asemănîndu-se cu feromagnetismul prin limita nenulă de la temperaturi joase. Aceste tipuri generice cuprind numai manifestările majore şi cele mai frecvente ale interacţiei magnetice, existînd multe variaţii posibile în fizica fenomenelor şi detaliile curbelor din date experimenale.

O imagine mai analitică, superficială deocamdată, dar surprinzînd o parte din esenţa fenomenelor, se poate da considerind că în sistemele în interacţie magnetică apar noi stări, pe care le notăm generic prin S. Acestea sînt stări cuantice colective, globale, ale sistemelor cu mai multi centri şi lor le corespund momente magnetice μ_S care, deasemeni, se referă la sistemul în ansamblu. Nu ne interesează aici relaţia concretă între aceste stări şi marimile lor cu cele asociate centrelor separate, nici în ceea ce priveşte sursa fizică, nici în maniera de modelare şi punere în ecuaţie. Momentul magnetic efectiv, invocat anterior, este media ponderată cu cu factori Boltzmann(în care se aplică energiile stărilor sistemului, E_S), a momentelor fiecărei stări. De fapt,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ne vom adresa în acest fel direct cantităţii μ_{ef}^2 obţinută din componentele μ_S^2. Mai includem explicit în factorii de ponderare multiplicitatea $2S+1$ a fiecărei stări de spin.

$$\mu_{ef}^2 = \frac{\sum_S \mu_S^2(2S+1)\exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right)}{\sum_S (2S+1)\exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right)}. \tag{5.60}$$

Înlocuind cantitatea μ_{ef}^2 într-o expresie de tip 5.58 şi considerînd un factor Landé comun tuturor stărilor (în cursul aplicării formulelor de spin ale pătratelor momentelor), se obţine deja o formulă a susceptibilităţii.

Ipoteza unui factor g unic este abuzivă, în general, dar adesea valabilă aproximativ, ori riguros dacă sistemul este compus exclusiv din centri identici.

Ponderarea propusă este o cale prescurtată de a sugera un tip de formulă, centrală interpretării magnetismului, cunoscută generic drept ecuaţia van Vleck.

$$\chi = \frac{N_A g^2 \beta^2}{3kT} \frac{\sum_S \mu_S^2(2S+1)\exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right)}{\sum_S (2S+1)\exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right)}, \tag{5.61}$$

Aceasta mai poate fi privită ca provenind din impunerea fenomenologică unei valori statistice $\overline{S(S+1)}$, constituită din ponderarea cantităţilor $S(S+1)$ prin factorii $(2S+1)\exp(-E_S/kT)$.

Deoarece în această secţiune s-au schiţat o parte din obiectele şi metodele formale proprii magnetismului molecular continuăm cu punerea în discuţie a mecanismelor microscopice, avertizînd asupra simplificării extreme, inerente pentru moment. Ne vom sluji pentru aceasta de limbajul orbitalelor moleculare, deşi, în esenţă, abordarea magnetismului presune tocmai depăşirea acestui nivel de aproximaţie. Vom considera un fragment structural minimal al constituţiei sistemelor polinucleare sau cristaline: două centre metalice purtătoare de electroni neimperecheaţi, unite de o punte, ligand purtător de perechi orbitale de electroni . Fiecare centru va fi descris simplist prin cîte un orbital atomic. Combinarea acestor trei orbitale atomice în fragmentul molecular va da naştere la trei obitale colective, îndeplinind, calitativ, după ordonarea energetică, funcţii de legatură, nelegatură şi antilegatură.

Diagramele din figurile 5.4 mai respectă situaţia reprezentativă a covalenţei slabe în sisteme semiionice, în care componentele de energie minimă provin din părţile electronegative. Aici, orbitala moleculară de jos conţine majoritar contribuţia atomului nemetalic, iar celelalte două funcţii moleculare sînt, aproximativ, constituite din combinarea funcţiilor atomice metalice

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(suma şi diferenţa), cu slab ingredient al funcţiei nemetalice. Acest coeficient redus de amestec metal-ligand este, totuşi, factorul ce mediază interacţia între centrele metalice, comunicarea intermetalică directă fiind, îndeobşte, mult mai slabă.

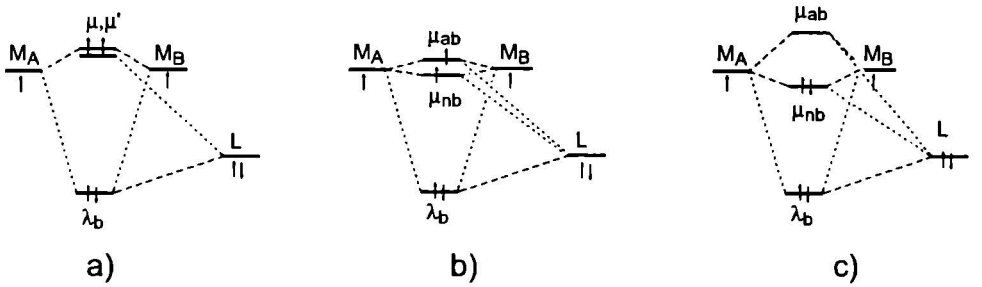


Figura 5.4: Diagrame orbitale schematice ale interactiei metal-ligand si relatiei cu starea de spin.

Deoarece electronii ce provoacă magnetismul provin din stări izolate pur metalice şi se regăsesc în configuraţii cu preponderenţa funcţiilor metalice, o construcţie fenomenologică acceptabilă este de a decupa din întreaga schemă secvenţa de natura orbital-metalică. Impunînd aceasta, folosim în mod tacit, la originea secvenţei moleculare funcţii ce se extind parţial şi pe ligand, dar care, prin proceduri corespunzătoare se pot localiza şi atribui centrelor metalice, dînd aşa-numitele *orbitale magnetice*. Efectele de legatură şi antilegătură realizate de orbitalele magnetice pot fi privite ca generate de acoperirea între ele.

Formele concrete ale orbitalelor magnetice şi a orbitalelor moleculare relaţionate cu ele depind de particularităţile de simetrie si de jocul unor parametri electronici, dar, în principiu, sînt posibile trei situaţii calitativ distincte, figurate în 5.4. În cazul în care, prin simetrie, secvenţa moleculară de filiaţie metalică rezultă degenerată, configuraţia stabilă va respecta principiul *aufbau*, electronii cuplîndu-şi paralel spinul.

Este important de precizat că degenerarea se poate descrie, echivalent, prin aceea că orbitalele magnetice sînt riguros ortogonale. În cazul unei interacţii foarte slabe a orbitalelor magnetice rezultantele moleculare sînt slab scindate, pseudo-degenerate, păstrîndu-se preferinţa pentru configuraţia electronică avînd electronii paraleli în spin. În termeni de acoperire aceasta rezultă în situaţia orbitalelor magnetice aproape ortogonale, aşa-numita or-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

togonalitate accidentală. Un efect de acoperire medie deja creează situaţia tipică a covalenţei, favorizînd cuplarea antiparalelă a spinilor electronici în orbitala departajată la energii mici. Putem deja sugera că antiferomagnetismul, cuplarea antiparalelă a spinilor îşi are provenienţa în efectele de covalenţă şi de neortogonalitate a orbitalelor magnetice. Aceasta se corelează şi cu răspîndirea statistică a manifestării antiferomagnetice în moleculele coordinative şi cristale, ca un semn că, în toate aceste sisteme, fracţia de covalenţă (în competiţie cu natura lor formal ionică) este suficient de importantă. Feromagnetismul apare mult mai rar şi poate fi legat de situaţiile mai restrictive, îndeplinite, deci, cu frecvenţă redusă, ale ortogonalităţii riguroase sau accidentale a aşa-numitelor orbitale magnetice.

Reamintim că deşi uzăm de limbajul orbital ca sursa de obiecte sensibile intuiţiei chimice incetăţenite, factorii ce guvernează magnetismul depăsesc accepţiile comune ale schemelor de orbitale moleculare. Semnificaţia fizică este mult mai bine pusă în ecuaţie de tratamente care, din punct de vedere tehnic, sînt de speţa descripţiei legăturii chimice prin metoda cunoscută, din punct de vedere didactico-istoric drept a "legăturii de valenţă".

O clasă de efecte ce nu pot fi descrise de schemele curente de orbitale moleculare este dată de ceea ce vom numi aici, oarecum excesiv faţă de denumirile practicate faţă de tipuri mai detaliate de cazuistică fizică, fenomenul polarizării de spin. Banalizat, situaţia se referă la crearea într-o entitate cu strat închis (toti electronii cuplaţi) a unor zone spaţiale în care pot predomina spinii de o anumită orientare (compensate desigur de zone de natură opusă). Efectul poate fi intrinsec unei structuri date, în măsura în care simetria permite fenomenul, ori poate fi indus de vecinătate, în situaţii de genul plasării ligandului (fragment cu strat electronic închis) în poziţie de coordinare la unul sau mai multe centre metalice. Situaţia din urmă poate da naştere la două tipuri de comportări, în funcţie de topologia efectelor polarizării de spin. În discuţia euristică notăm că polarizarea de spin tinde să construiască în moleculă noi fracţii de legatură covalentă (peste cele descrise de accepţia orbitală).

Polarizarea de spin, adică rezoluţia spaţială de rezultante locale de spin poate avea loc, elementar, şi într-un singur orbital, caz în care densităţile contrare de spin păstrează între ele relaţia de cuplare antiparalelă. În acelaşi timp, spre a cîstiga noi legături, fiecare zonă polarizată interacţionează în manieră antiparalelă cu spinii metalici. Succesiunea acestor cuplaje, figurate în 5.5 a) are ca rezultat relaţia antiparalelă între spinii centrelor metalice legate la capetele de polarizare complementară a liganzilor. Din contră, dacă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

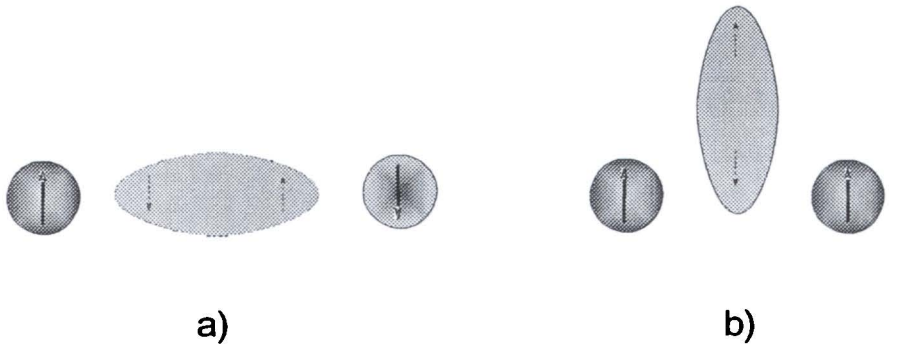


Figura 5.5: Scheme generice ale polarizării de spin: a) de cuplaj antiferomagnetic; b) de cuplaj feromagnetic.

se realizează situaţia dată de figura 5.5 b) unde centre me-talice diferite cad în zone cu aceeaşi polarizare a spinului moleculei din punte, relaţia ionilor metalici cu acest fragment impune alinierea paralelă a spinilor lor. Prima situaţie, care determină în ultimă instanţă cuplajul intercentric antiferomagnetic se realizează în practică mult mai frecvent decît cea de a doua, care deschide o cale spre rezultanta feromagnetică. Situaţia este paralelă cu răspîndirea înregistrată pentru celalalt tip de mecanism, al acoperirii orbitalelor magnetice.

Un exemplu concret este polarizarea spinului în orbitalele HOMO ale anionului azidă. Figurile expuse sînt 5.6 a) si 5.6 b) orbitale $\pi_x$spaţial asimetrizate pentru spini α şi β obţinute prin calcul UHF (Unrestricted Hartreee Fock) cu baza 6-31G, c) diferenţa spin-orbitalelor α şi β pentru componenta π_x şi d) diferenţa de spin pentru toată molecula (inclusiv contururi în secţiune).

Incursiunea efectuată în mecanismele de bază ale magnetismului a fost voit simplificată, dar permite deja circumscrierea logică a relaţiei părţii "academice" a magnetismului molecular cu dezideratele şi aşteptările tehnologiei faţă de materialele magnetice. Astfel, de primă importanţă este manifestarea feromagnetică (magneţii permanenţi) cu diferite caracteristici concrete de material, fiind utilă în electronică şi microelectronică. Situaţia sinoptică sugerată arată, însă, că mecanismele curente ale magnetismului sub-microscopic favorizează antiferomagnetismul, aşa încît o principală sarcină a laturii practice şi o provocare pentru infrastructura logică este de a utiliza mecanismele

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

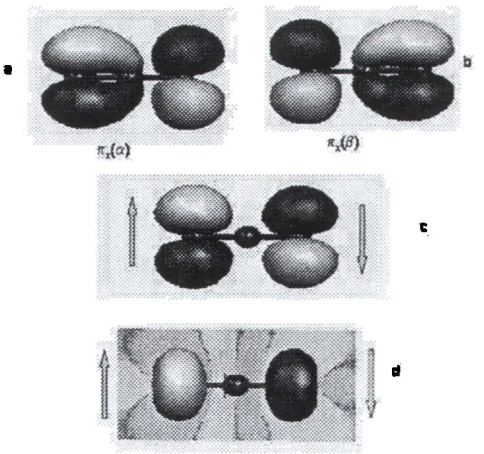


Figura 5.6: Polarizarea spinului în orbitalele HOMO ale anionului azidă; a) şi b) orbitale $\pi_x$spaţial asimetrizate pentru spini α şi β (UHF/ 6-31G) , c) diferenţa spin-orbitalelor αşi β pentru componenta π_xşi d) diferenţa de spin pentru toată molecula (inclusiv contururi în secţiune).

raţionalizate pentru a impune tipul feromagnetic de cuplaj. Mecanismele sugerate, al ortogonalităţii orbitale şi al topologiei adecvate, se pot gestiona, în ultimă instanţă prin structura chimică şi electronică, fiind, deci, cazul unor obiective subsecvente ce cad sub incidenţa directă a chimiei. Ingineria proprietăţilor magnetice pe calea unor mecanisme raţionale şi a strategiilor adecvate de sinteză este paradigma actuală a magnetismului molecular. Un alt scop general este de a descifra noi detalii ale mecanismelor intime ale magnetismului, puse în ecuaţii cu semnificaţii fizice transparente şi accesibile. In acest scop, proprietăţile particulare oferite de diverse sisteme concrete oferă exemple de graţie pentru evidenţierea, ilustrarea şi investigarea a diverse tipuri de manifestări magnetice, domeniul fiind astfel intim legat de demersurile construcţiei chimice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.4 Ecuaţiile magnetizării şi susceptibilităţii.

5.4.1 Termodinamica magnetizării.

Susceptibilitatea este o măsură globală a proprietăţilor magnetice, descriind în manieră statistică competiţia între interacţia reciprocă a momentelor magnetice din cuprinsul probei şi interacţia lor individuală cu un cîmp extern. Formele explicite ale energiilor şi momentelor magnetice asociate stărilor lor proprii ale sistemului pot fi privite ca dependente de cîmpul magnetic.

În forma cea mai generală, magnetizarea unui mol de probă se poate scrie ca ponderarea statistică a acestor momente asociate stărilor proprii ale unui sistem molecular, desemnate prin perechile de indici (n, m) :

$$\vec{M} = N_A \frac{\sum\limits_n \sum\limits_m \vec{\mu}_{n,m}(H) \exp\left(-\frac{E_{n,m}(H)}{kT}\right)}{\sum\limits_n \sum\limits_m \exp\left(-\frac{E_{n,m}(H)}{kT}\right)}, \tag{5.62}$$

unde $E_{n,m}(H) =< \Psi_{n,m}|\hat{\mathcal{H}}|\Psi_{n,m} >$, notează energiile proprii ale sistemului, dependente parametric de cîmpul magnetic, iar N_A-numărul lui Avogadro. În notaţia generalizată n intenţionează să identifice stările în absenţa cîmpului magnetic, iar m componentele lor degenerate în această ipostază, care se scindează în prezenţa perturbării magnetice externe (de fapt indicele m nu este practic necesar pentru interesele acestei secţiuni, dar a fost introdus în vederea continuităţii notaţiei faţă de scopuri ulterioare). Mai putem identifica: $\vec{\mu}_{n,m}(H) =< \Psi_{n,m}|\hat{\mu}|\Psi_{n,m} >$. Printr-un artificiu de rescriere a formulei 5.44, definim operatorul momentului ca

$$\hat{\mu} = -\frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial \vec{H}} = -\frac{\partial \hat{\mathcal{H}}_{Zeeman}}{\partial \vec{H}}, \tag{5.63}$$

unde ultima egalitate ţine seamă că partea dependentă de cîmp a Hamiltonianului total se află numai în termenii Zeeman (putem scrie, definind implicit partea independentă de cîmp: $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{Zeemaan}$). Practic, fără a introduce nici o aproximaţie sau o convenţie putem scrie:

$$\vec{\mu}_{n,m}(H) = -\frac{\partial E_{n,m}(H)}{\partial \vec{H}}, \tag{5.64}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

păstrînd complet însemnele vectoriale ale mărimilor de acest tip.

Să observăm acum că suma din numitorul expresiei 5.62, rulînd pe toate stările accesibile ale sistemului este suma de stare statistică, căreia îi acordăm notaţia consacrată:

$$Z = \sum_n \sum_m \exp\left(-\frac{E_{n,m}(H)}{kT}\right). \tag{5.65}$$

Rescriind numărătorul din 5.62 cu ajutorul relaţiei 5.64 putem observa o relaţie directă a acestuia cu suma de stare:

$$\sum_n \sum_m \vec{\mu}_{n,m}(H) \exp\left(-\frac{E_{n,m}(H)}{kT}\right) = \sum_n \sum_m \left(-\frac{\partial E_{n,m}(H)}{\partial \vec{H}}\right) \exp\left(-\frac{E_{n,m}(H)}{kT}\right) =$$

$$kT \frac{\partial}{\partial \vec{H}} \sum_n \sum_m \exp\left(-\frac{E_{n,m}(H)}{kT}\right) = kT \frac{\partial Z}{\partial \vec{H}}. \tag{5.66}$$

Expresia 5.62 se poate transforma într-o formulă de factură termodinamică a magnetizării :

$$\vec{M} = N_A kT \frac{\partial Z / \partial \vec{H}}{Z} = N_A kT \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \vec{H}}, \tag{5.67}$$

de unde, făcînd uz de definiţia riguroasă a susceptibilităţii 5.14 rezultă imediat formularea sa statistică:

$$\overleftrightarrow{\chi} = N_A kT \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \vec{H}^2}. \tag{5.68}$$

Formulele 5.62 şi 5.63, la fel ca şi 5.67 permit cea mai generală abordare a magnetizării şi de aici a susceptibilităţii prin aplicarea în continuare a formulelor de tip 5.14 (sau 5.15, în circumstanţe scalare). Aplicarea concretă presupune informaţii adecvate despre stările sistemului, energiile şi valorile lor de aşteptare la operarea momentului magnetic, fapt care poate fi îndeplinit, desigur, la diverite nivele de sofisticare. Ipoteze rezonabile apelează la modele efective de obţinere a acestor cantităţi, întrucît o abordare exhaustivă prin calcule respectînd principiile cuantice primordiale (Hamiltonianul fizic complet) şi întreg conţinutul structurii electronic este practic prohibitivă. În plus se pot face ajustări aproximative convenabile şi a formulelor generatoare de mai sus, după cum se va arăta în continuare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.4.2 Ecuaţia van Vleck.

O formulă a a susceptibilităţii sistemelor moleculare, bazată pe o serie de aproximaţii acceptabile în majoritatea cazurilor este cunoscută sub numele de ecuaţia lui van Vleck. Expunerea acestor aproximaţii succesive este dată în continuare. Premizele aplicate se rezumă astfel:

1. ne limităm la o susceptibilitate izotropică, scalară;
2. considerăm momentul magnetic ca provenind în întregime din momentul cinetic de spin, fără contribuţii orbitale;stările sistemului sînt, deasemeni, exclusiv stări de spin (fără etichete ale degenerării orbitale);
3. cîmpul magnetic extern are valoare suficient de mică, atunci:
   - susceptibilitatea poate fi considerată ca independentă, iar magnetizarea ca funcţie lineară a acestuia
   - au loc scindări mici, în cîmp, ale stărilor cuantice, în comparaţie cu spaţierile lor energetice în absenţa acestei perturbaţii; aceasta corespunde, în mod suficient, descompunerii maximum pînă în ordinul II a dependenţei parametrice de valoarea cîmpului a energiei stărilor proprii;
4. componentele unui multiplet de spin vor fi considerate degenerate în absenţa cîmpului magnetic;.
5. sistemul nu posedă magnetizare în absenţa cîmpului magnetic;
6. efectele interacţiei de configuraţie apărute din natura cuantică a problemei sînt considerate, în general, în forma perturbaţională şi cu limitare numai la starea fundamentală.

Nu toate aproximaţiile impuse sînt insurmontabile şi strict necesare abordării teoretice a susceptibilităţii, putînd, în principiu, considera în alte formulări şi impactul includerii factorilor lor fizici . De exemplu, considerarea anizotropiei susceptibilităţii (condiţia 1) nu schimbă profund semnificaţiile deduse în ipoteza izotropică. Formulările ar fi însă uşor încărcate de etichetele exprimînd naturile vectoriale sau tensoriale. Pe de altă parte, situaţii ca includerea componentei orbitale a momentelor magnetice atrag după sine complicaţii care, în particular, nu sînt uşor de depăşit.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Conform condiţiei 2 putem concretiza etichetarea generală, începută prin perechi de indici (n, m). Primul indice reprezintă starea de spin, $\hat{S}_n$, iar al doilea, m, va avea semnificaţia numărului cuantic al proiecţiei de spin pe axa z, asociat operatorului $\hat{S}_n^z$. Acest număr capătă $2S_n + 1$ valori în intervalul $m = -S_n \div S_n$.Toate aceste stări sînt degenerate în absenţa cîmpului magnetic sau a altor efecte, discutate în altă parte, cuprinse sub numele scindare în cîmp nul. În notaţia de tip *ket* a stărilor cuantice vom utiliza, deci, perechea numerelor cuantice ale spinului şi proiecţiilor sale, $|S_n, m\rangle$. În situaţia concretă, putem preciza explicit indicii celei de a doua sumări în 5.62 prin detalierea $\sum_m \rightarrow \sum_{m=-S_n}^{S_n}$. Aceste stări posedă fiecare, momente magnetice notate prin $\vec{\mu}_n$ sau, echivalent, $\hat{\mu}_n$, dacă dorim să scoatem în evidenţă natura cuantică a acestora.

Ipoteza renunţării la componentele orbitale, (2) nu merge însă pînă la impunerea factorului Landé al electronilor liberi, $g_n \rightarrow g_e$=2.0023, păstrarea unor valori diferenţiate, convenite, deocamdată, izotropice, g_n, pentru fiecare stare fiind o manieră medie de a include o parte din efectele interne ale cuplajului spin-orbită.

Hamiltonianul Zeeman are dependenţă lineară de faţă de cîmpul $\vec{H}$. Valorile proprii ale energiei pot dobîndi, însă, o dependenţă de ordin superior în H,

$$E_{n,m}(H) = E_n^0 + E_{n,m}^{(1)} H + \frac{1}{2} E_{n,m}^{(2)} H^2 + ... \tag{5.69}$$

ca urmare a interacţiei de configuraţie. Termenul linear după cîmp descrie partea din variaţia energiei stărilor în care acestea nu îşi modifică identitatea cuantică şi legitimitatea notaţiei prin aceleaşi etichete valabile pentru stările proprii neperturbate. Termenul de ordinul II exprimă deja faptul că, prin intermediul cîmpului, stările iniţiale se pot recombina între ele. Mai observăm că în 5.69 am facut uz de premiza 4 a şirului de aproximaţii anunţate iniţial. Mai precis, am renunţat în schema energiilor neperturbate, la dependenţa de eticheta m, punînd tacit $E_{n,m}^0 \rightarrow E_n^0$, ceea ce intenţionează să descrie situaţia degenerării iniţiale a elementelor multipletului S_n.

Statuarea 4 poate să nu fie riguros adevărată în condiţiile existenţei interacţiei de configuraţie, care poate duce la scindări ale termenilor de spin chiar în absenţa cîmpului, creînd aşa numita situaţie de scindare în cîmp nul (Zero Field Splitting abreviată ZFS). Acest amestec este provocat de componenta spin-orbită a Hamiltonianului prin elementele sale nediagonale, între componente ale multipleţilor de spin diferiţi. Deoarece fenomenul scindării în cîmp nul nu se relevă ca important în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mod frecvent, îl vom neglija în continuarea imediată. Conform premizei 5 putem aplica termenii ZFS numai pentru starea fundamentală.

În conformitate cu forma de tip 5.48 a termenilor Zeeman, scindarea în ordinul I a elementelor diagonale ale multipletului asociat spinului S_n este:

$$E^{(1)}_{n,m}H = \langle S_n, m|\hat{\mathcal{H}}_{Zeeman}|S_n, m\rangle = -g_n\beta m H. \tag{5.70}$$

Exprimînd ca interacţia de configuraţie cu ajutorul ordinului II al teoriei perturbaţiilor:

$$E_{n,m}(H) = E^0_n + \langle S_n, m|\hat{\mathcal{H}}_{Zeeman}|S_n, m\rangle - \sum_{n'\neq n}\sum_{m'=-S_{n'}}^{S_{n'}} \frac{\langle S_n, m|\hat{\mathcal{H}}_{Zeeman}|S_{n'}, m'\rangle}{E^0_{n',m'} - E^0_{n,m}}, \tag{5.71}$$

putem identifica în ultimul termen elementul $E^{(2)}_{n,m}$ al dezvoltării în serie (5.69). Termenii de ordin II (sau superiori) ai interacţiei determină alura neliniară a dependenţei de cîmp a scindării multipleţilor. Mai departe, conform formulei 5.64 avem:

$$\mu_{n,m}(H) = -\frac{dE_{n,m}(H)}{dH} = -E^{(1)}_{n,m} - E^{(2)}_{n,m}H + ... \tag{5.72}$$

O simplificare importantă a formulelor de lucru se va obţine dacă vom elibera termenii exponenţiali de dependenţa directă faţă de cîmp. Pentru aceasta se va recurge la dezvoltarea în serie Taylor, urmînd binecunoscuta formulă $\exp(x) = 1 + x/1! + x^2/2! + +x^3/3!...$, limitîndu-ne la ordinul I ($\exp(x) \simeq 1 + x$), care dă:

$$\exp\left(-\frac{E_{n,m}(H)}{kT}\right) \simeq \left(1 - E^{(1)}_{n,m}H - ...\right)\exp\left(-\frac{E^0_n}{kT}\right) \tag{5.73}$$

Se poate observa atunci că Hamiltonianul Zeemaan respectă baricentrul pe valorile neperturbate de cîmp ale energiei,

$$\sum_{m=-S_n}^{S_n} E^{(1)}_{n,m} = -g_n\beta \sum_{m=-S_n}^{S_n} m = -g_n\beta \sum_{|m|=0 sau 1/2}^{S_n} (|m| + (-|m|)) = 0 \tag{5.74}$$

Cu ajutorul estimării 5.73 şi proprietăţii 5.74 ne putem ocupa imediat de rescrierea sumei de stare 5.65

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Z \simeq \sum_n \sum_{m=-S_n}^{S_n} \exp\left(-\frac{E_n^0}{kT}\right) = \sum_n (2S_n + 1) \exp\left(-\frac{E_n^0}{kT}\right), \tag{5.75}$$

unde, în ultimul membru, pe lîngă anihilarea termenilor de ordinul I s-a făcut uz de formula trivială $\sum_{m=-S_n}^{S_n} 1 = (2S_n + 1)$.

Înlocuind în 5.62 ultima expresie şi dezvoltările 5.72, 5.73, combinat cu reţinerea numai a termenilor dezvoltării ce nu depăşec ordinul I în H, se obţine:

$$M = \frac{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n^0}{kT}\right) \sum_{m=-S_n}^{S_n} \left(E_{n,m}^{(1)} + \frac{(E_{n,m}^{(1)})^2}{kT} H + E_{n,m}^{(2)} H + ..\right)}{\sum_n \sum_{m=-S_n}^{S_n} \exp\left(-\frac{E_n^0}{kT}\right)}. \tag{5.76}$$

Se poate vedea că regula 5.74 duce şi la anularea termenilor $E_{n,m}^{(1)}$ din numitorul expresiei anterioare şi înlocuind termenii $(E_{n,m}^{(1)})^2$ conform 5.70, avem:

$$M = HN_A \frac{\sum_n \sum_{m=-S_n}^{S_n} \left(\frac{g_n^2 \beta^2 m^2}{kT} + E_{n,m}^{(2)}\right) \exp\left(-\frac{E_n^0}{kT}\right)}{\sum_n \sum_{m=-S_n}^{S_n} \exp\left(-\frac{E_n^0}{kT}\right)}. \tag{5.77}$$

Se poate găsi imediat o primă formulă susceptibilităţii făcînd uz de estimarea 5.17 a acesteia, ceea ce este posibil după premizele 3 şi 4 convenite la început. În plus, în acord cu premiza 5 putem lua termenii $E_{n,m}^{(2)}$ de natură pertubaţională (vezi 5.71) doar pentru starea fundamentală, pentru care îi notăm generic printr-un singur element $E_0^{(2)}$. Deasemeni este evident că putem considera originea scalei energetice la nivelul stării fundamentale, $E_0^{(0)} = 0$ aşa încît pentru elementele corespunzătoare din sumare, factorii exponenţiali se reduc la unitate. Avem, deci,

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N_A \beta^2}{kT} \frac{\sum_n g_n^2 \exp\left(-\frac{E_n^0}{kT}\right) \sum_{m=-S_n}^{S_n} m^2}{\sum_n \sum_{m=-S_n}^{S_n} \exp\left(-\frac{E_n^0}{kT}\right)} - N_A E_0^{(2)}. \tag{5.78}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mai puţin transparentă este, din cele expuse, dispariţia numitorului de sub termenul $N_A E_0^{(2)}$. Aceasta s-a efectuat tacit, considerînd importanţa efectivă doar a ponderii Boltzmann maxime, a stării fundamentale (egală cu unitatea, prin impunerea originii). Putem rescrie convenţional suma de stare izolînd termenul asociat stării fundamentale si notînd restul formulei prin x , adică $Z = 1 + x$. Acum, prin practicarea dezvoltarii în serie $1/Z = (1+x)^{-1} = 1 - x + x^2 - ...$ ne aflăm în situaţia neglijării termenilor $N_A E_0^{(2)} x$ din dezvoltarea $N_A E_0^{(2)}/Z$, tocmai din cauza micimii factorului din numărător.

Asupra unui termen al expresiei 5.78 se mai poate aplica identitatea algebrică:

$$\sum_{m=-S_n}^{S_n} m^2 = \frac{1}{3} S_n(S_n+1)(2S_n+1). \tag{5.79}$$

Cu aceasta am ajuns la forma uzuală a ecuaţiei van-Vleck:

$$\chi = \frac{N_A \beta^2}{3kT} \frac{\sum_n g_n^2 S_n(S_n+1)(2S_n+1) \exp\left(-\frac{E_n^0}{kT}\right)}{\sum_n (2S_n+1) \exp\left(-\frac{E_n^0}{kT}\right)} - N_A E_0^{(2)}. \tag{5.80}$$

Ultimul termen nu se impune ca necesar în toate situaţiile din practică, descriind efectul destul de rar întîlnit al paramagnetismului independent de temperatură (*Temperature Independent Paramagnetism*-TIP). Reamintind că factorul $E_0^{(2)}$este o corecţie de ordinul II a energiei stării fundamentale şi obsevînd că prin aceasta este întotdeauna negativ (vezi în 5.71 că numitorii devin toţi negativi în timp numărătorii sînt strict pozitivi), devine clar că $-N_A E_0^{(2)}$ apare ca o contribuţie pozitivă la susceptibilitate. În limita aproximaţiilor ce au condus la această componentă este clară şi independenţa sa faţă de temperatură. Signatura termenilor de provenienţă TIP este apariţia, în locul platoului de la temperaturi mari din reprezentarea χT *vs.*T, a unei pante pozitive lineare, $-N_A E_0^{(2)} T$. O sugestie asupra ordinului de mărime al acestei cantităţi se poate oferi într-o estimare pe un sistem aflat sub regimul cîmpului liganzilor: un ion metalic implicat într-un compus coordinativ mononuclear. În acest caz, separarea între stările energetice este de ordinul 10000 cm^{-1}, adică de ordinul radiaţiei în vizibil, culoarea compuşilor metalici fiind conferită, printre altele şi de tranziţii între asemenea stări. Ordinul de mărime implicat de termenii Zeeman poate fi estimat invocînd

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

faptul că spectropia de rezonanţă paramagentică electronică (RPE) este măsurătoarea proprie a acestui efect, care, avînd loc în radiofrecvenţă implică energii de 0.1-1 cm^{-1}. Ca atare, ordinul de marime al TIP, este conform definiţiei perturbaţionale de ordinul II dat de raportul între scala energetică (la pătrat) a efectului Zeeman şi scala energetică a separării între termenii spectrali, ceea ce în cazul nostru conduce la ordinul de mărime $10^{-4} - 10^{-6}$. Astfel, în cazul complecşilor de Co(III), prin excelenţă sisteme cu strat închis (fără momente magnetice fundamentale), t_{2g}^6, în referinţa octaedrică, se găsesc valori de ordinul $+200 \cdot 10^{-6} cm^3/mol$ adică o cantitate de ordinul de mărime şi semn contrar diamagnetismului inerent sistemului. Fenomenul are loc, în ultimă instanţă, prin contaminarea slabă a stării diamagnetice cu stările triplet excitate, ce proiectează fracţii din momentele lor magnetice în starea fundamentală. In general însă, fenomenul paramagnetismului independent de temperatură nu are o apariţie şi un ordin de mărime supuse predictibilităţii.

Formula 5.80 poate fi considerată ca fiind expresia tipică a susceptibităţii şi stă la baza aplicaţiilor concrete din magnetism, în măsura în care aproximaţiile implicate pînă la această formă se adecvează şi problemei de lucru. În anumite cazuri particulare poate fi profitabilă aplicarea altor expresii echivalente, ca 5.78, coroborat cu revizuirea unor premize ca 4, fapt ce nu atrage după sine dificultăţi principiale. Aşa cum s-a arătat o parte din premizele simplificatoare, 1-5, de la baza formulei denumite van-Vleck reies din justificarea frecventă a lor din situaţile experimentale comune şi nu sînt aproximaţii strict necesare descrierii matematice a susceptibilităţii magnetice. Din această perspectivă, o formulă de cea mai generală natură este 5.68, care poate fi aplicată pe baza cunoaşterii spectrului de stări reprezentative ale sistemului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Capitolul 6

Hamiltonianul de spin Heisenberg-Dirac-van Vleck.

6.1 Natura efectivă a Hamiltonianului de spin.

Hamiltonianul efectiv de spin capabil să descrie într-o formă esenţială fenomenul cuplajului magnetic între centri se exprimă în termenii produselor scalare ale operatorilor de spin locali, $\hat{S}_i$,$\hat{S}_j$, amendate cu factori parametrici, J_{ij}, numiţi constante de cuplaj sau de schimb:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j<i} -2J_{ij}\hat{S}_i \cdot \hat{S}_j. \tag{6.1}$$

Această formulă este cunoscută sub numele de Hamiltonianul de spin (sau de schimb) Heisenberg-Dirac-van Vleck (HDVV). Acest Hamiltonian are o natură fenomenologică, adică este construit astfel încît să exprime corect natura fizică a fenomenului a cărui descriere se doreşte, fără intenţia, însă, de a reproduce cu rigurozitate toate aspectele legate de ecuaţiile fizice fundamentale corespunzătoare. Un astfel de Hamiltonian poate fi, de exemplu, exact în raport de un model fizic foarte simplu şi utilizat apoi în situaţii mai complexe, cum de altfel este şi cazul modelului HDVV. Acesta, cum se va arăta imediat, descrie corect termenul reieşit din partea de schimb cuantic a interacţiei între două centre asimilate cu cîte o stare de tip singlet orbital şi avînd spin 1/2. În afara justificării cuantice a utilizării produselor scalare între vectorii de spin drept modele pentru înteracţia între centrele magnetice se poate în prealabil schiţa o sugestie legată de forma din fizica clasică a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

interacţiei între două momente. Anume, energia de cuplaj dipolar este:

$$E_{ij}^{dipolar} = \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - 3\frac{(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5}. \tag{6.2}$$

Dacă transpunem această formulă presupunînd natură exclusiv de spin a momentelor magnetice, $\vec{\mu}_i \equiv g\beta\hat{S}_i$, primul termen al interacţiei dipolare constituie un produs scalar care aparent este simulat de Hamiltonianul HDVV. Raportat la un mol de perechi i, j acest termen ar identifica constanta de cuplaj drept $J_{ij} \to N_A g^2\beta^2/r_{ij}^3$. Dacă însă facem o estimare a acestei cantităţi, găsim că ordinul ei de mărime se află mult sub valorile găsite de aplicarea Hamiltonianului HDVV la simularea datelor experimentale ale diverselor sisteme cuplate. Interacţia dipolară este cantitativ mult prea slabă pentru a avea atribuţie reală în chestiunile de interacţie magnetică între ionii metalici. Dependenţa cu inversul puterii a treia a distanţei între centri o scoate rapid din competiţia cu alţi termeni fizici întîlniţi în sistemele cuantice. Pe de altă parte, interacţia dipolară este manifestată în alte fenomene magnetice, precum spectroscopia rezonanţei de spin, unde scala energetică implicată este sensibil redusă (de ordinul a 1 cm^{-1}).

Sugestia cuantică cea mai imediată a Hamiltonianului de spin se obţine considerînd modelul a două centre atomice echivalente, purtînd cîte un electron şi un orbital, fără a manifesta însă acoperire între funcţiile de undă. Considerînd problema de tip Heitler-London (metoda numită a Legăturii de Valenţă- *Valence Bond,* abreviată VB), în limita configuraţiilor neionice (problemă care este identică, de fapt, celei prezentate în toate introducerile în legătura chimică drept una dintre primele soluţii cuantice pentru molecula de hidrogen), avem energiile următoare pentru stările singlet şi triplet:

$$\begin{aligned} E_{S=0} &= 2h + Q + J \\ E_{S=1} &= 2h + Q - J, \end{aligned} \tag{6.3}$$

unde h desemnează partea monoelectronică (cinetică şi potenţial electron-nuclee), K integrala Coulombiană intercentrică, iar J integrala de schimb între centrele notate[1] a şi b. Putem observa că în cele două energii de mai

[1] Folosim aici convenţia de notare a integralelor bielectronice în care orbitalele provenind din funcţia "bra" sînt cuprinse în paranteza dreaptă, iar cele din "ket" în cea stîngă. În fiecare din aceste paranteze orbitala purtînd electronul ce poate fi numerotat cu 1 se află pe prima poziţie, electronului 2 revenindu-i cea secundă. Astfel, integralele Coulombiană şi de schimb se identifică aici drept: $K = (ab \mid ab)$ respectiv $J = (ab \mid ba)$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sus cantităţile monoelectronice şi coulombiene sînt aceleaşi întrucît, păstrînd numărul de electroni pe fiecare centru, acestea nu depind şi de numerele cuantice de spin. Stările descrise de numerele cuantice de spin $S = 0$ şi $S = 1$ se pot prezenta ca rezultînd din cuplarea antiparalelă respectiv paralelă a spinilor de pe centre, $\hat{S}_a$ şi $\hat{S}_b$ (de modul $S_a = S_b = 1/2$), caz în care este aşteptată o diferenţă în semnele produs scalar. Acesta trebuie să fie negativ pentru orientări de tip antiparalel (unghi între vectori mai mare ca 90°), şi pozitiv pentru cele de tip antiparalel (unghi între vectori mai mic decît 90°) şi putem presupune că situaţia aceasta este formal legată de semnul diferit al termenului în integrala de schimb, fapt ce va fi speculat pentru a propune o formă ce unifică expresiile 6.3 în forma intenţionată ca:

$$E_S = p + q\hat{S}_a \cdot \hat{S}_b, \tag{6.4}$$

urmînd ca în continuare să determinăm formele potrivite ale termenilor p şi q. Pentru aceasta, observăm că spinul total se prezintă ca suma vectorială a spinilor de pe centri:

$$\hat{S} = \hat{S}_a + \hat{S}_b \tag{6.5}$$

Ridicăm ambii membri la pătrat:

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_a^2 + \hat{S}_b^2 + 2\hat{S}_a \cdot \hat{S}_b. \tag{6.6}$$

Precizăm acum că în teoria cuantică a momentelor (cinetice, de spin, totale) pătratul unui vector, $\hat{I}$, unde $(I = J, L, S, ..)$, caracterizat de numărul cuantic I se identifică drept $\hat{I}^2 = I(I+1)$. Cu aceasta, expresia anterioară devine:

$$S(S+1) = S_a(S_a+1) + S_b(S_b+1) + 2\hat{S}_a \cdot \hat{S}_b \tag{6.7}$$

De aici, obţinem în mod evident cantitatea ce apare ca operator în expresia Hamiltonianului,

$$\hat{S}_a \cdot \hat{S}_b = \frac{1}{2}\left(S(S+1) - S_a(S_b+1) - S_a(S_b+1)\right), \tag{6.8}$$

În ultima expresie apar numai cantităţi numerice, aşa încît am rezolvat problema produsului scalar, ce se poate determina pentru cuplarea antiparalelă sau paralelă puniînd $S = 0$, respectiv $S = 1$ (şi $S_a = S_b = 1/2$) în expresia de mai sus:

$$\hat{S}_a \cdot \hat{S}_b \mid_{S=0} = -\frac{1}{4}; \hat{S}_a \cdot \hat{S}_b \mid_{S=1} = \frac{3}{4}. \tag{6.9}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Impunem regăsirea cantităţilor energetice din 6.3, deci, de unde

$$p = h_a + h_b + Q_{ab} - \frac{1}{2}J_{ab} \tag{6.10}$$

$$q = -2J_{ab}. \tag{6.11}$$

înlocuind aceşti coeficienţi în 6.4 obţinem

$$E_S = \left(h_a + h_b + Q_{ab} - \frac{1}{2}J_{ab}\right) - 2J_{ab}\hat{S}_a \cdot \hat{S}_b, \tag{6.12}$$

şi eliminînd termenul constant, independent de spin, găsim pentru această situaţie de model forma 6.1 a Hamiltonianului de spin.

Premiza păstrării constante a numărului de electroni pe fiecare centru, în cursul rulării configuraţiilor este raportată, într-o formă crudă, la considerentul Hamiltonianului de spin de a avea stări de spin unic definite pe atomi. În cadrul acestui model avem patru configuraţii orbitale, notate prin $|a^+b^+|$, $|a^+b^-|$, $|a^-b^+|$ şi $|a^-b^-|$ pe care le putem organiza în cele din urmă într-un singlet şi un triplet de spin. Notaţiile configuraţiilor trebuie percepute ca determinanţi Slater. Dintre cele patru configuraţii, prima si ultima sînt, în mod clar, componentele cu $M_S = +1$ şi $M_S = -1$ ale tripletului. Componenta $M_S = 0$ a acesteia o putem determina aplicînd operatorul de coborîre se spin asupra funcţiei $\mid 1, 1\rangle$. Acesta, aplicat funcţiei de spin îi coboară proiecţia, iar pe de altă parte, poate fi privit ca o sumă de operatori de coborîre monoelectronici, care acţionează asupra spinilor electronici din configuraţie. Rezultatul amîndorura, $\hat{S}^- \mid 1, 1\rangle$ şi $(\hat{s}_a^- + \hat{s}_b^-)|a^+b^-|$, cuprins, fiecare, în membrul stîng şi drept este $\sqrt{2} \mid 1, -0\rangle = |a^+b^-| + |a^-b^+|$. Componenta $\mid 0, 0\rangle$ se determină prin relaţia de ortogonalitate faţă de componenta $M_S = 0$ găsită pentru triplet . Cu aceste funcţii, şi urmînd regulile de operare cu părtile mono- şi bi-electronice (cunoscute sub numele de regulile Slater) se obţin energiile 6.3.

În raport cu modelul simplu de mai sus avem în joc drept factor chiar integrala de schimb, $J = (ab \mid ba)$, dar în principiu, dacă detaliem modelul, completînd unele premize simplificatoare, mai putem găsi şi alţi termeni ce se pot aşeza sub acelaşi factor $\hat{S}_a \cdot \hat{S}_b$. Astfel, formula va reprezenta un Hamiltonian efectiv, adică în constantele sale sînt cuprinse tacit mai multe efecte decît au fost considerate în modelul ce a oferit formula. Acesta este într-adevar cazul Hamiltonianului de spin aplicat în descrierea unor fenomene magnetice, forma de mai sus, fiind de exemplu utilă pentru dimeri de cupru.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Astfel, în asemenea practică se găseşte o constantă negativă, ori acceptînd strict definiţia prin integrala de schimb aceasta ar trebui să fie pozitivă. Raţionalizarea factorilor ce concură efectiv la semnul şi mărimea constantei de cuplaj reprezintă unul din interesele magnetismului molecular. Extensia ultimei expresii, la cazul mai multor centri prin însumarea contribuţiilor pe perechi poate fi privită ca un demers fenomenologic, adică pentru care există oarecare sugestii intuitive, ori impuse de constatare practică, sau justificate aproximativ, dar care poartă o anumită nuanţă empirică. Lucrăm, aşadar, în magnetismul molecular cu Hamiltonianul fenomenologic Heisenberg-Dirac-van Vleck care descrie satisfăcător comportarea unui număr mare de sisteme. In realitate, discuţiile despre legitimarea formală a Hamiltonianului de spin pot fi generalizate şi pentru sisteme de mai multe orbitale şi mai mulţi electroni, la un nivel al premizelor şi rezultatelor comparabile cu modelul simplu discutat, dar nu intrăm aici in această detaliere.

Pentru cazul propriu-zis de orbitale ortogonale, integrala de schimb J_{ab} este o mărime pozitivă, starea fundamentală a sistemului fiind cea de triplet. În ipostaza fenomenologică, permitem însă şi valori negative. Mai mult, cele mai frecvente situaţii sînt cele constînd în cuplaj antiferomagnetic. Contribuţii efective ce se comportă în ecuaţie la fel cu termenii de schimb, provin din efectele de covalenţă (acoperire orbitală), sau din interacţie de configuraţie, dacă păstrăm condiţia orbitalelor ortogonalizate (fără nici o restrîngere de generalitate, ortogonalizarea stărilor este oricînd posibilă). In modelul simplificat, stările singlet $|a^+a^-|$ şi $|b^+b^-|$ sînt cele care prin concursul interacţiei de configuraţie cu singletul stării de spini cuplaţi intercentrici "presează" asupra acestuia, coborîndu-i energia, pîna sub cea a tripletului, caz în care constanta de cuplaj poate descrie efectul luînd valori negative. In ordinul II, interacţia de configuraţie menţionată contribuie cu termeni $-h_{ab}^2/\Delta E_{a\to b}$(unde h_{ab}integrala de transfer) Dacă stările a, b sînt echivalente (dimer simetric), atunci configuraţia orbitală $|a^+b^-|$ diferă de cea conţinînd o promovare intercentrică $|a^+a^-|$ prin repulsia coulombiană. Anume, repulsia intercentrică Q_{ab} este înlocuită cu repusia electronilor plasaţi pe acelaşi orbital, Q_{aa}. Asemenea efecte dau aşa-numitul potenţial cinetic de schimb, aparînd în ecuaţii alături de integralele de schimb. Ca atare, constanta efectivă de cuplaj este constituită dintr-o parte pozitivă (fero) dată de integrala pură de schimb şi o parte negativă (antifero) provenind din efecte de covalenţă puse în ecuaţie de integrala de transfer, h_{ab}.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$J_{ab}^{ef} = J_{ab}^{fero} + J_{ab}^{antifero} = (ab|ba) - \frac{2h_{ab}^2}{Q_{aa} - Q_{ab}} \tag{6.13}$$

6.2 Cazuri exact rezolvabile ale Hamiltonianului de spin HDVV.

Hamiltonianul HDVV se rezolvă în general sub forma ecuaţiilor sale seculare, în baza funcţiilor de spin. Într-un număr de cazuri simple, solutiile, adică energiile stărilor de spin sînt accesibile direct în formă analitică. Cazurile în care se întîlneşte această situaţie sînt produse de simetria problemei în cauză şi vor fi analizate în cele ce urmează.

6.2.1 Polinucleari omogeni înalt simetrici.

Sub numele din titlu considerăm structurile în care fiecare centru interacţionează cu toţi ceilalţi în mod identic, caracterizat de aceeaşi constantă de cuplaj, J. Este de notat că deşi intuiţia geometrică valabilă pentru această condiţie este aceea a unor centri echivalenţi, formal ei pot fi diferiţi, dacă se respectă cel puţin sub formă accidentală, în sens numeric, echivalenţa cerută a constantelor de interacţie.

Dimeri.

Cel mai simplu caz este al dimerului. Hamiltonianul HDVV are atunci un singur termen

$$\hat{\mathcal{H}} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \tag{6.14}$$

Soluţionarea problemei constă în găsirea unei căi de convertire a operatorului vectorial $\hat{S}_1\hat{S}_2$ în expresii dependente doar de cantităţi numerice. Pentru aceasta, observăm că spinul total se prezintă ca suma vectorială a spinilor de pe centri:

$$\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 \tag{6.15}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ridicăm ambii membri la pătrat:

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2. \tag{6.16}$$

Precizăm acum că în teoria cuantică a momentelor (cinetice, de spin, totale) pătratul unui vector, $\hat{J}$, caracterizat de numărul cuantic J se identifică drept $\hat{J}^2 = J(J+1)$. Cu aceasta, expresia anterioară devine:

$$S(S+1) = S_1(S_1+1) + S_2(S_2+1) + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \tag{6.17}$$

De aici, obţinem în mod evident cantitatea ce apare ca operator în expresia Hamiltonianului,

$$\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = \frac{1}{2}\left(S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)\right), \tag{6.18}$$

ca funcţie dependentă de numerele cuantice de ale modulelor spinilor. Prin aceasta s-a realizat rezolvarea Hamiltonianului, expresia obţinută avînd valoarea energiei, ca funcţie de spinul total:

$$E(S) = -J\left(S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)\right). \tag{6.19}$$

Dată fiind natura fenomenogică a expresiei HDVV, forma sa nu trebuie considerată ca furnizînd valorile absolute ale energiei, ci mai degrabă modelînd intervalele energetice între stările de spin. De fapt, ecuaţiile susceptibilităţii, în care aceste cantităţi se aplică, depind doar de intervalele energetice, fiind independente de translarea arbitrară a originii întregii scheme. În aceste condiţii, întrucît cantităţile S_1 şi S_2 descriind natura centrelor magnetice sînt constante din punctul de vedere al premizelor HDVV, putem folosi expresia energiei ca funcţie de spinul total în forma simplificată:

$$E(S) = -JS(S+1). \tag{6.20}$$

Mai putem observa că această expresie a energiei respectă forma cunoscută drept regula intervalelor, a lui Landé: *intervalul între două stări succesive, descrise de un număr cuantic de tipul unui moment total, este proporţional cu valoarea maximă a numărului.* Acesta, pentru stările de spin, se obţine simplu dacă formăm diferenţa corespunzătoare

$$E(S) - E(S-1) = -JS(S+1) + J(S-1)S = -2JS. \tag{6.21}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru exactitate, precizăm că regula lui Landé nu este valabilă în orice caz arbitrar, ci numai în acele situaţii în care Hamiltonianul total este proporţional cu pătratul numărului cuantic în acţiune. Într-adevăr, expresia 6.20 este echivalentul rescrierii formei 6.14 ca $\hat{\mathcal{H}} \sim -J\hat{S}^2$. Regula lui Landé se constituie şi ca o alternativă de rescriere a energiilor în sistem, fixînd drept origine de scală energia spinului minim din sistem, S_{min}.

$$E_n = E(S_{min} + n) - E(S_{min}) = -nJ(2S_{min} + n + 1). \tag{6.22}$$

Expresia 6.20 a energiei este monotonă după numărul cuantic al stării de spin. Astfel, dacă constanta de cuplaj este negativă, energia minimă (starea fundamentală) se obţine pentru starea cu spinul minim. Invers, pentru cuplaj pozitiv, starea fundamentală corespunde spinului maxim. În fine, putem nota că în situaţia de exemplu trivial, pe care îl reprezintă dimerul formulele obţinute sînt valabile şi în cazul structurilor asimetrice, cu centri diferiţi, chimic sau după spin.

Pentru dimeri asimetrici (diferind prin spinul centrilor) mai este utilă precizarea formulei factorilor Landé diferenţiaţi după spinul total:

$$g_S = \frac{g_1 + g_2}{2} + \frac{g_1 - g_2}{2} \cdot \frac{S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)}{S(S+1)}. \tag{6.23}$$

Se constată imediat că dacă spinii sînt identici, $S_1 = S_2$, fără a impune şi condiţia echivalenţei chimice a centrilor, avem riguros justificat modelul factorului Landé global, unic pe toate stările: $g_S \to \bar{g} = (g_1 + g_2)/2$. Deasemeni, se păstrează la nivel aproximativ posibilitatea factorului unic, dacă putem presupune că $g_1 \simeq g_2 \simeq \bar{g}$.

Trimeri, tetrameri şi nuclearităţi formal superioare.

Dacă notăm centrii, în număr total de n prin indicii i, j atunci, Hamiltonianul se scrie simplu punînd $J_{ij} = J$ în expresia generală din 6.1:

$$\hat{\mathcal{H}} = -2J \sum_{i=1}^{n} \sum_{j<i} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j. \tag{6.24}$$

Repetînd raţionamentul aplicat anterior la dimer avem spinul total:

$$\hat{S} = \sum_i \hat{S}_i \tag{6.25}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi modulul său pătrat:

$$\hat{S}^2 = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j = \sum_{i=1}^{n} \hat{S}_i^2 + 2\sum_{i=1}^{n}\sum_{j<i} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j. \tag{6.26}$$

Identificăm deja în ultimul membru suma operatorilor necesari în expresia Hamiltonianului de spin al polinuclearului înalt simetric. Extrăgînd această cantitate şi efectuînd transformările $\hat{S}^2 = S(S+1)$ şi $\hat{S}_i^2 = S_i(S_i+1)$ avem în cele din urmă:

$$E(S) = J(S(S+1) - \sum_{i=1}^{n} S_i(S_i+1)). \tag{6.27}$$

Prin alegerea convenabilă a zeroului energetic, după eliminarea contribuţiilor constante de pe spinii centrilor, se obţine aceeaşi expresie ca în 6.20. Analogia între tratamentele aplicate şi formulele rezultate ale energiei stărilor de spin la polinucleari înalt simetrici şi dimeri se bazează, în mod evident, pe faptul că dimerul este un caz particular al tipului general de structură denumită înalt simetrică. Trebuie notat că, deşi energia ca funcţie de spinul total, are formal aceeaşi expresie pentru orice tip de structură din această clasă, dimer, trimer, etc., există o diferenţiere, specifică fiecărui caz, în ceea ce priveşte numărul stărilor de spin. Astfel, pentru binucleari există cîte o singură stare caracterizată de un spin dat, în timp ce la alţi polinucleari pot fi mai multe stări avînd acelaşi spin şi, în condiţiile date, aceeaşi energie. Determinarea numărului stărilor de spin este expusă în 6.30. Mai concret, formula van-Vleck se poate particulariza astfel:

$$\chi = \frac{N_A g^2 \beta^2}{3kT} \frac{\sum\limits_{S=S_{min}}^{n\cdot s} S(S+1)(2S+1)\omega_S \exp\left(\frac{JS(S+1)}{kT}\right)}{\sum\limits_{S=S_{min}}^{n\cdot s} (2S+1)\exp\omega_S\left(\frac{JS(S+1)}{kT}\right)}, \tag{6.28}$$

unde prin s am notat spinul pe centru (luîndu-i pe toţi echivalenţi) şi prin ω_S multiplicitatea suplimentară a spinului S. Din cauza dependenţei stricte de spin în 6.27 această repetare a stărilor de acelaşi spin se constituie, de fapt, într-o degenerare a lor. Semnificaţia fizică este aceea a degenerării orbitale a funcţiei colective, datorată simetriei spaţiale a sistemului, situaţie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

care face implicit problema de spin rezolvabilă pe calea analitică schiţată. Multilplicitatea ω_S este accesibilă prin formula:

$$\omega_S = P_S - P_{S+1}, \tag{6.29}$$

unde P_S sînt colectaţi din dezvoltarea polinomială următoare:

$$\left(\sum_{q=-s}^{q=+s} x^q\right)^n = (x^{-s} + x^{-s+1} + ...x^{s-1} + x^s)^n = \sum_{S=0 \ sau \ 1/2}^{n \cdot s} P_S \cdot x^S. \tag{6.30}$$

Presupunerea centrilor echivalenţi justifică precizarea în 6.28 a unui factor Landé molecular, independent de spin şi egal cu valoarea pe centrul individual, g.

Mai putem observa că, în pofida faptului că formula 6.27 este valabilă, în principiu, pentru orice număr n de centri, o analiză a posibilităţii echivalenţei în sens geometric a tuturor centrilor şi cuplajelor *limitează problema numai la triunghi echilateral şi tetraedru.* Într-adevăr, echivalenţa presupusă a cuplajelor ar trebui legată de echivalenţa fizică a tuturor aspectelor interacţiei, inclusiv în ceea ce priveşte distanţele inter-centrice. Figurile posibile în spaţiul tridimensional, respectînd distanţe egale între toate vîrfurile sînt doar triunghiul şi tetraedrul. Cazul trivial, al unei singure perechi de puncte, îl reprezintă dimerul. Aşadar, noţiunea expusă mai înainte, de polinuclear înalt simetric este practic limitată doar la dimer, trimeri şi tetrameri. Ca o extensie posibilă, cel puţin în sens aproximativ, se poate imagina cazul în care centrii nu sînt echivalenţi, ori nuclearitatea este mai mare de patru, dar dacă accidental se pot presupune constante egale de cuplaj între toţi centrii magnetici, formula 6.27 devine din nou valabilă.

6.2.2 Clusteri înalt simetrici interpenetraţi

Rezolvarea analitică directă, în termeni lineari, a Hamiltonianului de spin este posibilă la sistemele ce îndeplinesc următoarele premize:

- -se pot împărţi centrii în clase compuse din membri echivalenţi între ei.
- -constantele de cuplaj clasificate după tipurile de clase de centri asigură o impărţire disjunctă a tuturor perechilor de centri posibile.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În condiţiile date, se pot formula operatori ai spinului intermediar pentru fiecare clasă de centri. Spinul total apare ca o însumare a acestor sub-spini. Deasemeni, cuplajele între centri de specie diferită pot fi factorizate sub forma produselor scalare între spinii intermediari asociaţi claselor. Părţile din Hamiltonian ce se referă eventual la cuplajul centrilor din aceeaşi clasă (desigur dacă aceasta conţine mai mult de un membru) se tratează, în raport de spinul parţial pe clasa dată, în formă asemănătoare clusterilor înalt simetrici. Pe această cale se ajunge la înlocuirea termenilor sub formă de operatori de spin cu termeni numerici şi deci la rezolvarea problemei. Condiţiile topolo-gice ce asigură rezolvarea corespunzătoare au o expresie geometrică în cerinţa ca simetriile individuale ale fiecărui sub-cluster de centri echivalenţi să îsi păstreze în structura totală a polinuclearului, calităţile ce le caracterizează ca atunci cînd sînt considerate separat. Altfel spus, există o posibilitate de interpenetrare a clusterilor daţi care păstrează simetria înaltă a fiecăruia. Rezolvarea analitică simplă a Hamiltonianului HDVV respectînd premizele discutate este în ultimă instanţă o consecinţă a interventiei simetriei, respectată simultan pe toate fragmentele echivalente. Numerele cuantice asociate spinilor intermediari convenabil definiţi nu corespund unor mărimi fizice reale, dar îndeplinesc rolul de indicatori suplimentari ce disting, în simetria problemei, categorii diferite printre stările de spin total. Fiecare stare de spin total este caracterizată de o anumită genealogie de spini intermediari.

Acest tip general de tratament al operatorului HDVV devine clar după inspectarea tipurilor de probleme ce pot fi soluţionate, aşa a cum sînt descrise mai departe.

Trimer simetric de tip ABA.

Energiile stărilor de spin în trimerii de forma ABA se obţin într-un mod simplu, cunoscut sub numele de tratamentul lui Kambe. El derivă din principiile generale de rezolvare expuse anterior, fiind unul din cele mai cunoscute cazuri în care solutia directă este posibilă. Deoarece trimerii complet asimetrici, ABC , se obţin foarte rar, metoda este suficientă pentru abordarea magnetismului sistemelor trimere întîlnite în practică.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

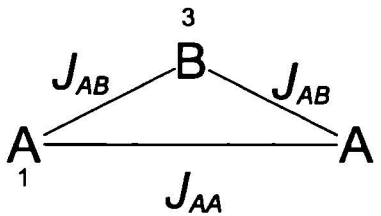


Figura 6.1:

Notăm prin J_{AA} şi J_{AB} tipurile de cuplaj posibile şi numerotăm cu 1,2 centrele A şi cu 3 centrul B. Modelarea se referă în mod egal la dispoziţia angulară sau liniară a centrilor. Hamilonianul de spin este:

$$\hat{\mathcal{H}} = -2J_{AA}\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 - 2J_{AB}(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) \tag{6.31}$$

Artificiul util în acest tratament este introducerea unui spin intermediar, $\hat{S}_{12}$, rezultat din cuplajul magnetic pe fragmentul $A - A$, $\hat{S}_{12} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$. Această cantitate nu reprezintă un spin fizic, ci este o etichetă convenţională a stărilor reale ale spinului, reieşită, în mod suplimentar din simetria spaţială. Spinul total se obţine cuplînd şi al treilea centru, B, $\hat{S} = \hat{S}_{12} + \hat{S}_3 = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \hat{S}_3$. Hamiltonianul poate fi rescris :

$$\hat{\mathcal{H}_{A_2B}} = -2J_{AA}\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 - 2J_{AB}\hat{S}_{12} \cdot \hat{S}_3, \tag{6.32}$$

iar operatorii conţinuţi, $\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ şi $\hat{S}_{12} \cdot \hat{S}_3$ pot fi extraşi :

$$\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = \frac{1}{2}(\hat{S}_{12}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2) \tag{6.33}$$

$$\hat{S}_{12} \cdot \hat{S}_3 = \frac{1}{2}(\hat{S}^2 - \hat{S}_{12}^2 - \hat{S}_3^2). \tag{6.34}$$

Prin această strategie s-au obţinut numai termeni de forma pătratelor vectoriale ce pot fi convertiţi direct în expresiile numerelor cuantice corespunzătoare. Prin înlocuire se obţine reţeta energiilor ca funcţie de numărul cuantic de spin S şi de cel al spinului intermediar S_{12}:

$$\begin{aligned} E_{A_2B}(S, S_{12}) \;=\; & -J_{AB}S(S+1) - (J_{AA} - J_{AB})S_{12}(S_{12}+1) + \\ & +2J_{AA}S_A(S_A+1) + J_{AB}S_B(S_B+1) \end{aligned} \tag{6.35}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Datorită valorii arbitrare a zero-ului energetic putem simplifica expresia eliminînd cantităţile constante, dependente de valorile spinilor pe centri.

$$E_{A_2B}(S, S_{12}) = -J_{AB}S(S+1) - (J_{AA} - J_{AB})S_{12}(S_{12}+1) \tag{6.36}$$

Se observă că în cazul în care cele două constante de cuplaj devin coincidente expresia se reduce la cea a trimerului complet simetric.

Mai este utilă specificarea factorilor giromagnetici pe stările de spin, ce se poate obţine prin aplicarea în două etape (prin spinul intermediar) a formulei de tip 6.23:

$$g_{S,S_{12}} = \frac{g_A + g_B}{2} + \frac{g_A - g_B}{2} \cdot \frac{S_{12}(S_{12}+1) - S_B(S_B+1)}{S(S+1)}. \tag{6.37}$$

Tetramer trigonal simetric simetric de tip A_3B.

Această situaţie se referă la topologia sugerată de un triunghi echilateral A_3, pe a cărui axă trigonală se află plasat un alt atom, B (fără a fi necesară plasarea sa în planul triunghiului). Este vorba, aşadar, de o piramidă trigonală ori, în particular, de un triunghi centrat, drept imagini geometrice ale acestui caz Din punct de vedere algebric, cazul este formal asemănător tratamentului anterior, presupunînd definirea unui spin intermediar pe sistemul centrilor A.

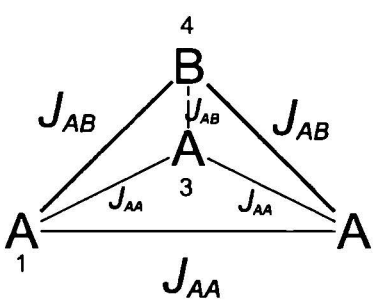


Figura 6.2:

Constantele de cuplaj ale sistemului sînt J_{AA} şi J_{AB}, iar numerotarea convenită este cu 1-3 pentru centrele A şi cu 4 pe centrul B. Hamiltonianul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

particularizat este:

$$\hat{\mathcal{H}}_{A_3B} = -2J_{AA}(\hat{S}_1\cdot\hat{S}_2+\hat{S}_1\cdot\hat{S}_3+\hat{S}_2\cdot\hat{S}_3)-2J_{AB}(\hat{S}_1\cdot\hat{S}_4+\hat{S}_2\cdot\hat{S}_4+\hat{S}_3\cdot\hat{S}_4) \quad (6.38)$$

Pentru tratamentul de tip Kambe a acestui tip de structură tetranucleară introducem spinul intermediar pe fragmentul A_3, $\hat{S}_{123} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \hat{S}_3$, după care formăm spinul total $\hat{S} = \hat{S}_{123} + \hat{S}_4$. Observăm că ultima parte a Hamiltonianului, exprimînd cuplajul AB, poate fi reformulată $-2J_{AB}\hat{S}_{123}\cdot\hat{S}_4$. Prin concursul relaţiilor

$$\hat{S}_1\cdot\hat{S}_2 + \hat{S}_1\cdot\hat{S}_3 + \hat{S}_2\cdot\hat{S}_3 = \frac{1}{2}(\hat{S}^2_{123} - \hat{S}^2_1 - \hat{S}^2_2 - \hat{S}^2_3) \quad (6.39)$$

$$\hat{S}_{123}\cdot\hat{S}_4 = \frac{1}{2}(\hat{S}^2 - \hat{S}^2_{123} - \hat{S}^2_4), \quad (6.40)$$

şi prin obişnuita conversie numerică a pătratelor operatorilor de spin obţinem funcţiile energiilor, după numărul cuantic de spin S spinul intermediar S_{123}:

$$\begin{aligned} E_{A_3B}(S, S_{123}) &= -J_{AB}S(S+1) - (J_{AA} - J_{AB})S_{123}(S_{123}+1) + \\ &\quad +3J_{AA}S_A(S_A+1) + J_{AB}S_B(S_B+1). \end{aligned} \quad (6.41)$$

Se poate, desigur, folosi expresia echivalentă obţinută din eliminarea cantităţilor constante,

$$E_{A_3B}(S, S_{123}) = -J_{AB}S(S+1) - (J_{AA} - J_{AB})S_{123}(S_{123}+1) \quad (6.42)$$

Formula este analogă 6.36 de care diferă prin înlocuirea spinului intermediar corespunzător. Deasemeni se respectă situaţia identificării cu tetranuclearul complet simetric cînd piramida A_3B devine tetraedrul A_4. Factorii Landé necesari pentru completarea descrierii se obţin printr-o expresie analogă 6.37, dacă se practică înlocuirea corespunzătoare a spinului intermediar.

Pentamer tetraedric de tip A_4B.

Imaginea spaţială a situaţiei exact rezolvabile, în care descriem 4 centri A interacţionînd identic între ei şi cu un al cincilea centru, B, este a unui tetraedru cu centrul ocupat. Matematica implicată este absolut identică celei din trimerul şi tetramerul simetric.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

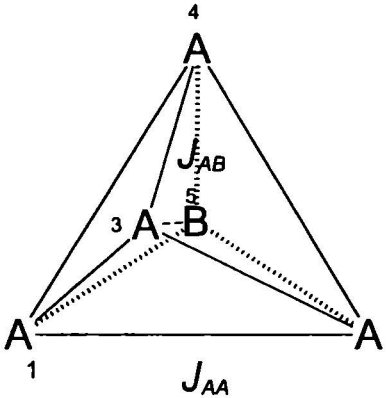


Figura 6.3:

Centrii A (1-4) sînt cuplaţi prin constanta J_{AA} şi interacţionează cu B (centrul 5) prin J_{AB}:

$$\hat{\mathcal{H}}_{A_4B} = -2J_{AA}\sum_{i=1}^{4}\sum_{j<i}\hat{S}_i\cdot\hat{S}_j - 2J_{AB}\sum_{i=1}^{4}\hat{S}_i\cdot\hat{S}_5 \qquad (6.43)$$

Spinul intermediar va fi, desigur, $\hat{S}_{1234} = \sum_{i=1}^{4}\hat{S}_i$, care pus în ecuaţie cu spinul total, $\hat{S} = \hat{S}_{1234} + \hat{S}_5$, duce la formula finală,

$$\begin{aligned} E_{A_4B}(S, S_{1234}) &= -J_{AB}S(S+1) - (J_{AA} - J_{AB})S_{1234}(S_{1234}+1) + \\ &\quad +4J_{AA}S_A(S_A+1) + J_{AB}S_B(S_B+1). \end{aligned} \qquad (6.44)$$

ori la forma ei contrasă:

$$E_{A_4B}(S, S_{1234}) = -J_{AB}S(S+1) - (J_{AA} - J_{AB})S_{1234}(S_{1234}+1) \qquad (6.45)$$

Se poate vedea acum că formulele 6.36, 6.42 şi 6.45 apar drept cazuri generalizabile sub forma dependenţei de spinul intermediar pe subsistemul centrilor A:

$$E_{A_nB}(S, S_{AA}) = -J_{AB}S(S+1) - (J_{AA} - J_{AB})S_{AA}(S_{AA}+1), \qquad (6.46)$$

unde $S_{AA} = S_{12}, S_{123}$ sau S_{1234}. Factorii Landé ai problemei se obţin, în general, printr-o formulă analogă 6.37, fapt uşor de înţeles avînd în vedere analogia globală a tratamentelor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tetramer A_2B_2(rombic sau tetraedric) şi A_4 (pătrat sau tetraedru turtit).

Sistemul denumit rombic are o topologie a valorilor cuplajelor de spin sugerată în figura următoare, cazul pătratic apărînd ca o particularizare a acestuia, cu eventuală renumerotare, dacă cele două valori figurate diagonal coincid. Aceleaşi figurări sînt valabile dacă privim scheletele moleculare în spaţiu, cînd sînt posibile geometrii tetraedrice ce posedă axe de ordin 2 şi plane ca elemente de simetrie (tetraedre turtite pe muchii).

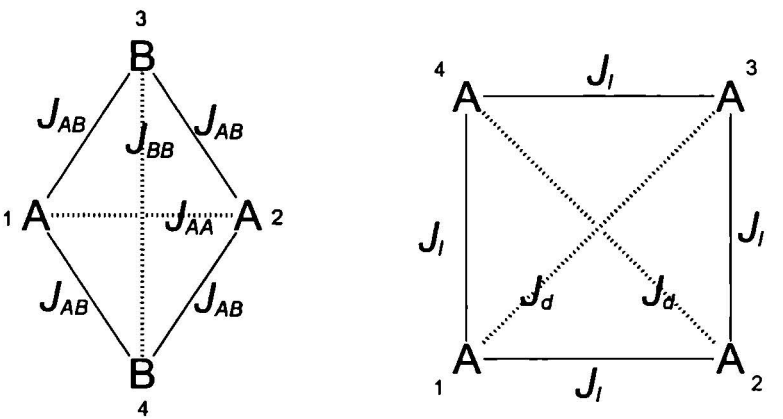


Figura 6.4:

Corespunzător numerotării figurate, Hamiltonianul de spin al rombului este:

$$\hat{\mathcal{H}}_{A_2B_2} = -2J_{AA}\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 - 2J_{BB}\hat{S}_3 \cdot \hat{S}_4 - 2J_{AB}(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_4) \tag{6.47}$$

Modul de rezolvare al acestei probleme diferă parţial de cazurile anterioare, impunînd definirea a doi spini parţiali, pe subsistemele legate de fiecare diagonală, AA şi BB, $\hat{S}_{12} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$, $\hat{S}_{34} = \hat{S}_3 + \hat{S}_4$, aşa încît Hamiltonianul devine:

$$\hat{\mathcal{H}}_{A_2B_2} = -2J_{AA}\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 - 2J_{BB}\hat{S}_3 \cdot \hat{S}_4 - 2J_{AB}\hat{S}_{12} \cdot \hat{S}_{34} \tag{6.48}$$

Ţinînd cont de spinul total $\hat{S} = \hat{S}_{12} + \hat{S}_{34}$,şi deci de formula

$$\hat{S}_{12} \cdot \hat{S}_{34} = \frac{1}{2}(\hat{S}^2 - \hat{S}_{12}^2 - \hat{S}_{34}^2), \tag{6.49}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

se obţin soluţiile:

$$E_{A_2B_2}(S, S_{12}, S_{34}) = J_{AB}S(S+1) - (J_{AA} - J_{AB})S_{12}(S_{12}+1) - \\ -(J_{BB} - J_{AB})S_{34}(S_{34}+1) + 2J_{AA}S_A(S_A+1) + 2J_{BB}S_B(S_B+1). \quad (6.50)$$

ori, echivalent:

$$E_{A_2B_2}(S, S_{12}, S_{34}) = -J_{AB}S(S+1) - (J_{AA} - J_{AB})S_{12}(S_{12}+1) - (J_{BB} - J_{AB})S_{34}(S_{34}+1). \quad (6.51)$$

Factorii giromagnetici pe stările de spin, prin aplicarea secvenţială, a formulei generice 6.23, obţinînd:

$$g_{S,S_{12},S_{34}} = \frac{g_A + g_B}{2} + \frac{g_A - g_B}{2} \cdot \frac{S_{12}(S_{12}+1) - S_{34}(S_{34}+1)}{S(S+1)}. \quad (6.52)$$

Cazul pătratului rezultă simplu prin înlocuirea în formulele de mai înainte a coincidenţei diagonalelor: $J_{AA} = J_{BB} = J_d$, luînd pentru latură $J_{AB} = J_l$. În plus, putem renumerota convenabil sistemul, adică în raport cu cele de mai sus punînd substituţiile $12 \rightarrow 13$ şi $23 \rightarrow 24$ pentru centri şi spinii intermediari, Hamiltonianul fiind:

$$\hat{\mathcal{H}}_{sq-A_4} = -2J_d(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_4) - 2J_l\hat{S}_{13} \cdot \hat{S}_{24} \quad (6.53)$$

iar soluţiile corespunzătoare:

$$E_{sq-A_4}(S, S_{13}, S_{24}) = -J_lS(S+1) - (J_d - J_l)\left[S_{13}(S_{13}+1) + S_{24}(S_{24}+1)\right]. \quad (6.54)$$

Factorii Landé ai moleculei de tip pătratic se obţin identici pentru toate stările de spin, dată fiind constituţia homonucleară a moleculei.

Pentamer bipiramidal trigonal A_3B_2.

Acest caz derivă din intersecţia unui triunghi echilateral A_3 cu un dimer simetric B_2, ultimul fragment fiind formal aliniat pe axa de simetrie perpendiculară pe planul primului. Situaţia ce permite rezolvarea analitică a problemei constă în aceea că ambele sisteme îşi conservă simetria axială.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

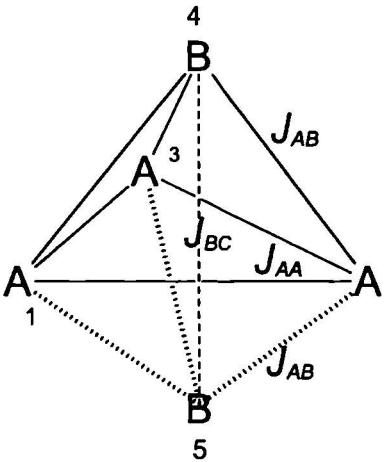


Figura 6.5:

Hamiltonianul se poate scrie,

$$\hat{\mathcal{H}}_{A_3B_2} = -2J_{AA}(\hat{S}_1\cdot\hat{S}_2+\hat{S}_1\cdot\hat{S}_3+\hat{S}_2\cdot\hat{S}_3)-2J_{BB}\hat{S}_4\cdot\hat{S}_5-2J_{AB}\hat{S}_{123}\cdot\hat{S}_{45}, \quad (6.55)$$

unde am folosit deja spinii parţiali $\hat{S}_{123} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \hat{S}_3$ şi $\hat{S}_{45} = \hat{S}_4 + \hat{S}_5$, ce formează spinul total $\hat{S} = \hat{S}_{123} + \hat{S}_{45}$,obţinîndu-se:

$$E_{A_3B_2}(S, S_{123}, S_{45}) = J_{AB}S(S+1) - (J_{AA} - J_{AB})S_{123}(S_{123}+1)$$
$$-(J_{BB} - J_{AB})S_{45}(S_{45}+1) + 3J_{AA}S_A(S_A+1) + 2J_{BB}S_B(S_B+1). \quad (6.56)$$

ori, mai simplu:

$$\begin{aligned} E_{A_3B_2}(S, S_{123}, S_{45}) &= J_{AB}S(S+1) - (J_{AA} - J_{AB})S_{123}(S_{123}+1) \\ &\quad -(J_{BB} - J_{AB})S_{45}(S_{45}+1). \end{aligned} \quad (6.57)$$

Factorii giromagnetici sînt:

$$g_{S,S_{123},S_{45}} = \frac{g_A + g_B}{2} + \frac{g_A - g_B}{2}\cdot\frac{S_{123}(S_{123}+1) - S_{45}(S_{45}+1)}{S(S+1)}. \quad (6.58)$$

Pentamer piramidal pătratic, A_4B.

După cum sugerează şi numele, această topologie de spin este dată de imaginea piramidei cu baza formată de pătratul A_4 şi vîrful B, care în formă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

particulară poate deveni planară, ca pătrat centrat. Pentru baza piramidei adoptăm aceeaşi notaţie ca în cazul tetramerului pătratic, cu J_l pentru interacţia în plan după o latură şi J_d pentru interacţia după diagonală.

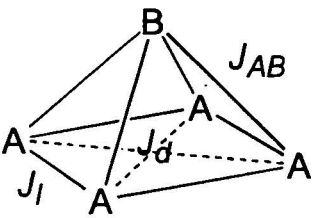


Figura 6.6:

Toate elementele planului interacţionează prin constanta J_{AB} cu virful B, numerotat ca al cincilea spin. Ne putem ajuta în scriere de definiţia existentă, 6.53, a părţii de Hamiltonian pe fragmentul A_4.

$$\hat{\mathcal{H}}_{sq-A_4B} = \hat{\mathcal{H}}_{sq-A_4} - 2J_{AB}\hat{S}_{1234} \cdot \hat{S}_5, \tag{6.59}$$

unde am intervenit şi cu definiţia unui al treilea spin subsecvent, construit din primele două definiţii practicate pentru pătrat $\hat{S}_{1234} = \hat{S}_{13} + \hat{S}_{24}$,în vederea construirii spinului total ca $\hat{S} = \hat{S}_{1234} + \hat{S}_5$. Energiile stărilor de spin au expresia dependentă de trei spini intermediari, ca etichete de simetrie în adaosul spinului total, fizic:

$$\begin{aligned} E_{sq-A_4B}(S, S_{13}, S_{24}, S_{1234}) &= -J_{AB}S(S+1) - (J_l - J_{AB})S_{1234}(S_{1234}+1) - \\ &\quad -(J_d - J_l)\left[S_{13}(S_{13}+1) + S_{24}(S_{24}+1)\right]. \end{aligned} \tag{6.60}$$

Factorii giromagnetici sînt pentru acest sistem dependenţi numai de spinul total şi spinul intermediar pe întreg fragmentul A_4:

$$g_{S,S_{1234}} = \frac{g_A + g_B}{2} + \frac{g_A - g_B}{2} \cdot \frac{S_{1234}(S_{1234}+1) - S_B(S_B+1)}{S(S+1)}. \tag{6.61}$$

Hexamer bipiramidal pătratic, A_4B_2 şi octaedric A_6.

Pentru acest caz se invocă un schelet de tip octaedric cu una din perechile apicale ocupată de un fragment dimeric B_2(numerotat prin poziţiile 5 şi 6), planul ecuatorial A_4

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

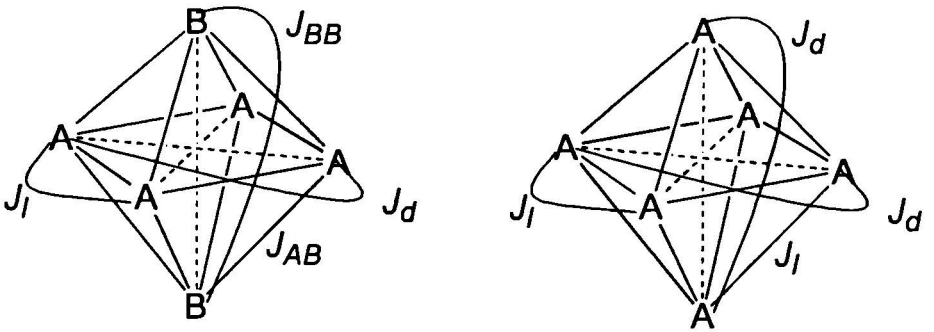


Figura 6.7:

acceptînd aceeşi definiţie ca în cazul pătratului, drept pentru care Hamiltonianul se poate scrie:

$$\hat{\mathcal{H}}_{A_4B_2} = \hat{\mathcal{H}}_{sq-A_4} - 2J_{BB}\hat{S}_5 \cdot \hat{S}_6 - 2J_{AB}\hat{S}_{1234} \cdot \hat{S}_{56}, \tag{6.62}$$

unde, desigur alături de subspinul total pe fragmentul pătrat, $\hat{S}_{1234}$, am adăugat subspinul dimerului, $\hat{S}_{56} = \hat{S}_5 + \hat{S}_6$,avînd spinul total $\hat{S} = \hat{S}_{1234} + \hat{S}_{56}$. Stările de spin depind acum de patru spini intermediari şi de spinul total:

$$E_{A_4B_2}(S, S_{13}, S_{24}, S_{1234}, S_{56}) = -J_{AB}S(S+1) - (J_l - J_{AB})S_{1234}(S_{1234}+1) - (J_{BB} - J_{AB})S_{56}(S_{56}+1) - (J_d - J_l)\left[S_{13}(S_{13}+1) + S_{24}(S_{24}+1)\right] \tag{6.63}$$

iar factorii giromagnetici au forma:

$$g_{S,S_{1234},S_{56}} = \frac{g_A + g_B}{2} + \frac{g_A - g_B}{2} \cdot \frac{S_{1234}(S_{1234}+1) - S_{56}(S_{56}+1)}{S(S+1)}. \tag{6.64}$$

Cazul octaedric, A_6, se poate obţine observînd că apar următoarele identificări: $J_{BB} = J_d$ şi $J_{AB} = J_l$, cu care Hamiltonianul devine:

$$\hat{\mathcal{H}}_{A_6} = -2J_d(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_5 \cdot \hat{S}_6) - 2J_l(\hat{S}_{13} \cdot \hat{S}_{24} + \hat{S}_{13} \cdot \hat{S}_{56} + \hat{S}_{24} \cdot \hat{S}_{56}), \tag{6.65}$$

observîndu-se că nu mai apare necesar numărul cuantic intermediar S_{1234}. Acesta se simplifică şi dacă se fac unificările constantelor de cuplaj în formula 6.63, se găseşte:

$$E_{A_6}(S, S_{13}, S_{24}, S_{56}) = -J_l S(S+1) - (J_d - J_l)\left[S_{13}(S_{13}+1) + S_{24}(S_{24}+1) + S_{56}(S_{56}+1)\right.$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Heptamer octaedric A_6B.

Această situaţie corespunde unui de octaedru perfect, A_6, cu centrul ocupat de un al şaptelea atom, B.

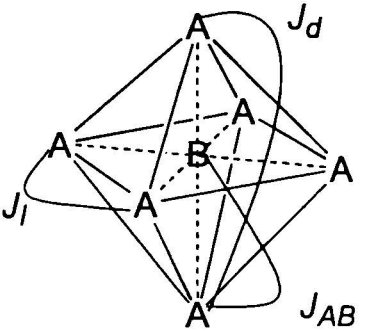


Figura 6.8:

Hamiltonianul îl scriem folosindu-ne de formula 6.65 preparată pentru cadrul octaedric, pentru care se poate defini subspinul $S_{123456} = \sum_{i=1}^{6} S_i$,

$$\hat{\mathcal{H}}_{A_6B} = \hat{\mathcal{H}}_{A_6} - 2J_{AB}\hat{S}_{123456} \cdot \hat{S}_7, \tag{6.67}$$

Stările de spin depind, în final de patru spini intermediari pe cele trei axe ale octaedrului şi pe întregul său cadru:

$$E_{A_6B}(S, S_{13}, S_{24}, S_{56}, S_{123456}) = -J_{AB}S(S+1) - (J_d - J_{AB})S_{123456}(S_{123456}+1) \\ -(J_d - J_l)\left[S_{13}(S_{13}+1) + S_{24}(S_{24}+1) + S_{56}(S_{56}+1)\right] \tag{6.68}$$

factorii giromagnetici fiind:

$$g_{S,S_{123456}} = \frac{g_A + g_B}{2} + \frac{g_A - g_B}{2} \cdot \frac{S_{123456}(S_{123456}+1) - S_B(S_B+1)}{S(S+1)}. \tag{6.69}$$

Cu acest caz se încheie seria sistemelor cu topologie privilegiată, în care sînt permise artificii de transformare directă a operatorilor de spin în numerele cuantice ce rezolvă problema spectrului energetic al Hamiltonianului Heisenberg-Dirac-van Vleck.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.3 Exemple de sisteme exact rezolvabile.

Un sistem de importanţă istorică pentru chimia combinaţiilor complexe polinucleare şi problemele magnetismului este complexul oxo-trinuclear (vezi figura 6.9) $Cr_3(\mu_3 O)(CH_3COO)_6(H_2O)_4$,[2] prototip structural pentru o largă varietate de sisteme izomorfe, incluzînd cele de valenţă mixtă. Datele magnetice, prezentate în forma produsului χT sînt date în figura 6.10.

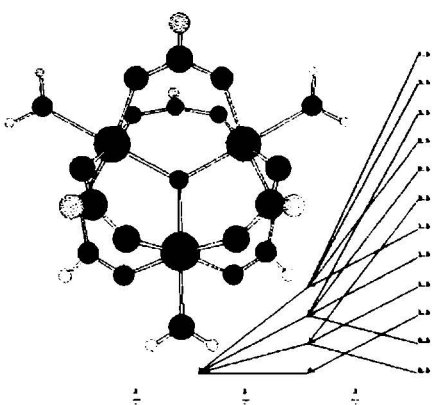


Figura 6.9: Structura moleculară şi graful cuplării spinilor pentru acetatul bazic de crom.

Centrele Cr_3 formează un triunghi echilateral. Acesta este un sistem de simetrie înaltă, ca atare energiile stărilor de spin pot fi prezentate sub forma simplă $-JS(S+1)$. Totuşi, spectrul relativ larg al stărilor de spin sugerează necesitatea corecţiei bipătratice $j(\hat{S}_i \cdot \hat{S}_j)^2$, luate aici în forma $-j\left(\frac{1}{2}[S(S+1) - 3S_{Cr}(S_{Cr}]\right)^2$, care prin extragerea termenului constant devine:

$$E_{Cr_3}(S) = -JS(1+S) - \frac{1}{4}jS^2(1+S)^2 - \frac{3}{2}jS(1+S) \qquad (6.70)$$

Multiplicităţile de spin le obţinem fie prin graful cuplărilor succesive ale spinilor, fie cu ajutorul formulei polinomiale:

$$x^{-\frac{9}{2}} + 3x^{-\frac{7}{2}} + 6x^{-\frac{5}{2}} + 10x^{-\frac{3}{2}} + 12x^{-\frac{1}{2}} + 12x^{\frac{1}{2}} + 10x^{\frac{3}{2}} + 6x^{\frac{5}{2}} + 3x^{\frac{7}{2}} + x^{\frac{9}{2}} \qquad (6.71)$$

[2](a) A. Earnshaw, B. N. Figgis, J. Lewis, *J. Chem. Soc. (A)*, 1657 (1996). (b) B. N. Figgis, G. B. Robertson, *Nature*, *205*, 165 (1996).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Există o singură stare de spin maxim, 9/2 , numărul de stări 7/2, 5/2, etc. obţinîndu-se prin diferenţele 3-1,6-3, ş.a.m.d., luate după coeficienţii polinomului de mai sus. Astfel, avem pentru un sistem Cr_3 în seria stărilor $1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2$ multiplicităţile sînt $2, 4, 3, 2, 1$,respectiv.

Cu formula 6.70 a energiilor şi multiplicităţile stabilite, ecuaţia van-Vleck a oxotrinuclearului de crom se scrie:

$$\frac{54e^{\frac{2J+4j}{kT}} + 330e^{\frac{6J+18j}{kT}} + 840e^{\frac{12J+54j}{kT}} + 1080e^{\frac{20J+130j}{kT}} + 990e^{\frac{30J+270j}{kT}} + 546e^{\frac{42J+504j}{kT}}}{4 + 27e^{\frac{2J+4j}{kT}} + 55e^{\frac{6J+18j}{kT}} + 70e^{\frac{12J+54j}{kT}} + 54e^{\frac{20J+130j}{kT}} + 33e^{\frac{30J+270j}{kT}} + 13e^{\frac{42J+504j}{kT}}} \tag{6.72}$$

Datele experimentale se fitează cu $J = -10.4cm^{-1}$ şi $j = -.24cm^{-1}$.

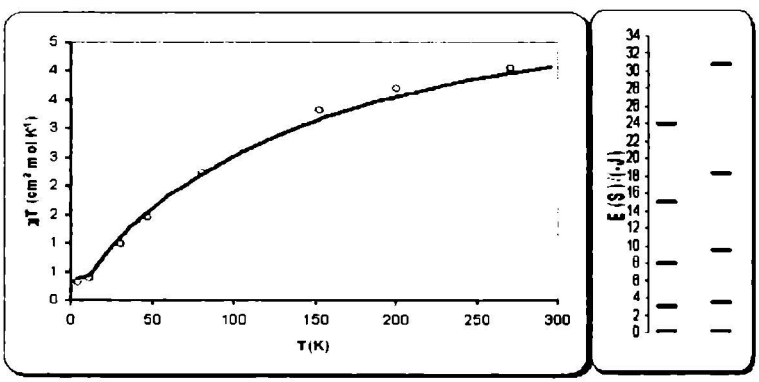


Figura 6.10: Susceptibilitatea magnetică, dată ca produsul χT şi stările de spin (în dreapta) pentru acetatul bazic de crom.

Alături de graficul susceptibilităţii experimentale (reprezentate prin cercuri în fig. 6.10) şi fitate (linie continuă), sînt prezentate energiile stărilor de spin raportate la valoarea J, în stînga fiind spectrul ce respectă regula intervalelor lui Landè, luat la $j = 0$, comparativ cu deviaţia impusă de considerarea efectului bipătratic în ecuaţia energiilor de spin.

Pentru sisteme de simetrie tetraedrică, prototip este complexul oxo-tetranuclear $Cu_4(\mu_4O)Cl_6py_4$,[3]. (vezi fig. 6.11). Multiplicităţile stărilor de spin rezultă din coeficienţii dezvoltării $x^{-2} + \frac{4}{x} + 6 + 4x + x^2$. Ecuaţia susceptibilităţii pentru un tetraedru de spini $\frac{1}{2}$, luînd formula ce respectă regula intervalelor, este:

[3]B. T. Kilbourn, J. D. Dunits, *Inorg. Chim. Acta*, *1*, 209 (1967).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\chi(T) = \frac{N_A\beta^2 g^2}{3kT} \frac{18e^{\frac{2J}{kT}} + 30e^{\frac{6J}{kT}} g^2}{2 + 9e^{\frac{2J}{kT}} + 5e^{\frac{6J}{kT}}} \tag{6.73}$$

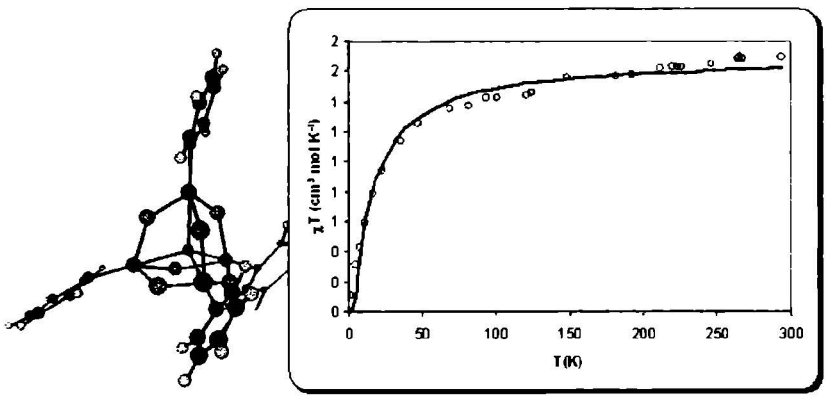


Figura 6.11: Susceptibilitatea (forma χT) şi structura moleculară pentru complexul oxo-tetranuclear al cuprului $Cu_4(\mu_4 O)Cl_6py_4$.

Atît sistemul tetranuclear cît şi cel trinuclear de mai sus şi în general toate sistemele numite de simetrie înaltă (inclusiv un dimer general) prezintă o variaţie monotonă a energiei stărilor de spin. În funcţie de cuplajul antifero- vs. feromagnetic, energia stărilor fie creşte, fie scade odată cu spinul. Situaţia se schimbă în sisteme mai complexe, cum ar fi variate situaţii de sisteme A_nB_m, unde o asemenea regularitate nu are motive să se păstreze, în general. Primul sistem la care s-a raportat o asemenea situaţie, denumită "*stări neregulate de spin*", este un trinuclear de tip ABA, $[Mn(Me_6\text{-}[14]an\text{-}N_4)]_2Cu(pba)_2$ $^{2+}$ (unde Me_6-[14]an-N_4=macrociclul 5,7,7,12,14,14, hexametil-1,4,8,11- tetrazaciclotetradecan şi pba= 1,3-propilen bisoxamato) [4].

Pentru acest sistem, energiile stărilor de spin fitate cu $J_{CuMn} = -13.3cm^{-1}$ şi $J_{MnMn} = 0$ se aşează nemonoton în raport de spinul total, ca în 6.12.Situaţia are o cauză algebrică, iar termenul "*neregulat*" nu trebuie confundat cu consecinţă fizică neuzuală. Ca atare, stările neregulate de spin nu pot fi denumite "*fenomen*" şi nici speculate ca o caracteristică spectaculoasă. Situaţia este de fapt generală sistemelor de tip A_nB (şi altora, însă) atunci cînd interacţia A-A este prezumabil inexistentă, $J_{AA} = 0$. Atunci, energia stărilor de spin ca funcţie de spinul total

[4] Y. Pei, Y. Journaux, O. Kahn *Inorg. Chem.*, *27*, 299 (1988).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

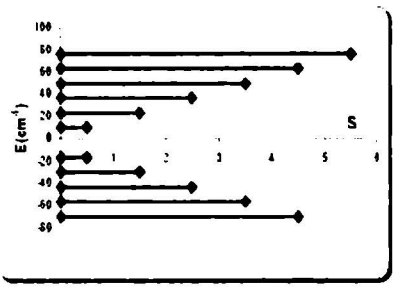


Figura 6.12: Stări neregulate de spin într-un sistem MnCuMn, $[Mn(Me_6\text{-}[14]an\text{-}N_4)]_2Cu(pba)_2$ $^{2+}$.

S şi cel intermediar S_{AA} (e.g. $S_{AA} = S_{12}$ pentru sistem A_2B, $S_{AA} = S_{123}$ pentru A_3B) se scrie

$$E(S, S_{AA}) = -J_{AB}\left[S(S+1) - S_{AA}(S_{AA}+1)\right] \tag{6.74}$$

In funcţie de jocul valorilor S şi S_{AA}, ecuaţia poate avea curbură pozitivă sau negativă în raport cu S. Aceasta se vizualizează bine pe reprezentarea din figura 6.13, încadrînd energiile discrete ale stărilor de spin pe suprafaţa (dată în formă 3D sau de contururi bidimensionale) descrisă de ecuaţia 6.74.

Se poate observa că graful stărilor de spin construit pe suprafaţa de energie din figura 6.14 este distribuit în două ramuri, de o parte şi de alta a liniei de inflexiune ce împarte funcţia în zone de curburi negative şi pozitive. Situaţia este şi mai vizibilă pentru un spectru de stări mai bogat, cum este exemplul trimerului linear de Mn(II) $Mn_3(CH_3COO)_6bipy_2$ [5].

Continuînd exemplificarea cazurilor exact rezolvabile cu sisteme polinucleare reale, aducem cazul topologiei rombice[6] prin cationul $[Cr_4(OH)_6en_6]^{6+}$. Cu ajutorul ecuaţiei 6.51

Stările de spin şi energiile lor sînt trecute în tabelul 6.3

[5]S. Menage, S. E. Vitols, P. Bergerat, E. Codjovi, O. Kahn, J. J. Girerd„ M. Guillot, X. Solans, T. Calvet *Inorg. Chem.*, *30*, 2666 (1991).

[6](a) R. A. D.Wentworth, R. Saillant, *Inorg. Chem.*, *6*, 1436 (1967). (b) M. T. Flood, R. E. Marsh,H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc*, *193*, 91 (1969).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

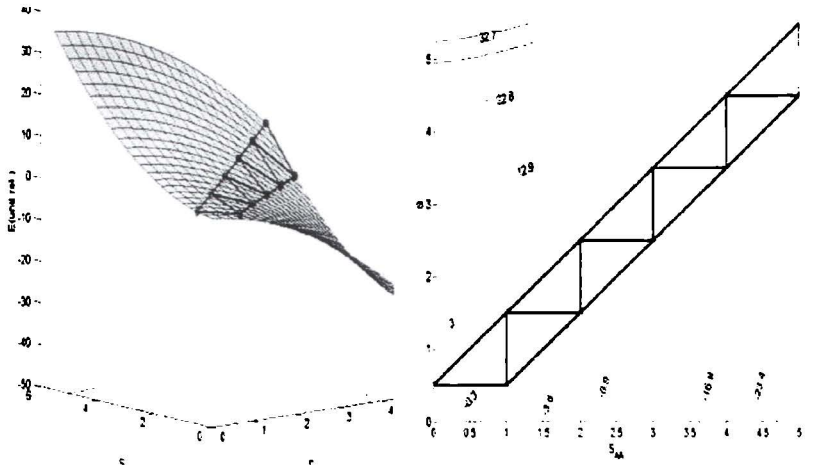


Figura 6.13: Ilustrarea pantelor pozitive şi negative după direcţiile spinului total şi intermediar, ce determină stări neregulate de spin. Graful încadrat pe suprafaţă corespunde unui sistem MnCuMn.

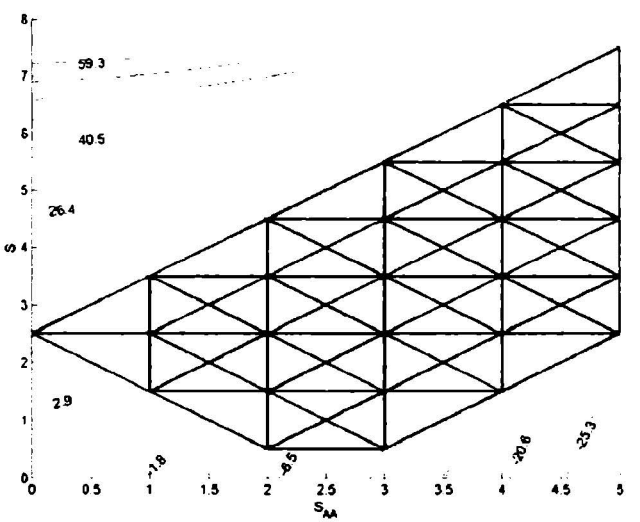
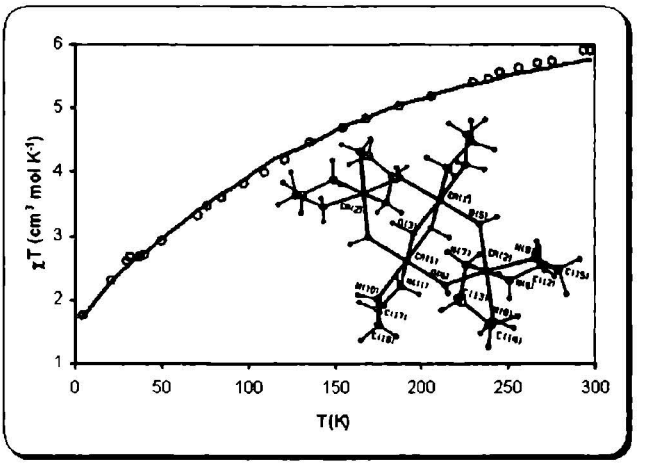


Figura 6.14: Graful stărilor de spin şi liniile de contur ale suprafeţei de energie ce îl încadreaza, pentru un sistem linear Mn(II)Mn(II)Mn(II).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

no.	S	S_{12}	S_{34}	$E(S, S_{12}, S_{34})$
1	*0*	0	0	0
2	*1*	0	1	$-2J_{BB}$
3	*2*	0	2	$-6J_{BB}$
4	*3*	0	3	$-12J_{BB}$
5	*1*	1	0	$-2J_{AA}$
6	*0*	1	1	$-2(J_{AA} - 2J_{AB} + J_{BB})$
7	*1*	1	1	$-2(J_{AA} - J_{AB} + J_{BB})$
8	*2*	1	1	$-2(J_{AA} + J_{AB} + J_{BB})$
9	*1*	1	2	$-2(J_{AA} - 3J_{AB} + 3J_{BB})$
10	*2*	1	2	$-2(J_{AA} - J_{AB} + 3J_{BB})$
11	*3*	1	2	$-2(J_{AA} + 2J_{AB} + 3J_{BB})$
12	*2*	1	3	$-2(J_{AA} - 4J_{AB} + 6J_{BB})$
13	*3*	1	3	$-2(J_{AA} - J_{AB} + 6J_{BB})$
14	*4*	1	3	$-2(J_{AA} + 3J_{AB} + 6J_{BB})$
15	*2*	2	0	$-6J_{AA}$
16	*1*	2	1	$-2(3J_{AA} - 3J_{AB} + J_{BB})$
17	*2*	2	1	$-2(3J_{AA} - J_{AB} + J_{BB})$
18	*3*	2	1	$-2(3J_{AA} + 2J_{AB} + J_{BB})$
19	*0*	2	2	$-6(J_{AA} - 2J_{AB} + J_{BB})$
20	*1*	2	2	$-6J_{AA} + 10J_{AB} - 6J_{BB}$
21	*2*	2	2	$-6(J_{AA} - J_{AB} + J_{BB})$
22	*3*	2	2	$-6(J_{AA} + J_{BB})$
23	*4*	2	2	$-2(3J_{AA} + 4J_{AB} + 3J_{BB})$
24	*1*	2	3	$-6J_{AA} + 16J_{AB} - 12J_{BB}$
25	*2*	2	3	$-6(J_{AA} - 2J_{AB} + 2J_{BB})$
26	*3*	2	3	$-6(J_{AA} - J_{AB} + 2J_{BB})$
27	*4*	2	3	$-2(3J_{AA} + J_{AB} + 6J_{BB})$
28	*5*	2	3	$-6(J_{AA} + 2(J_{AB} + J_{BB}))$
29	*3*	3	0	$-12J_{AA}$
30	*2*	3	1	$-2(6J_{AA} - 4J_{AB} + J_{BB})$
31	*3*	3	1	$-2(6J_{AA} - J_{AB} + J_{BB})$
32	*4*	3	1	$-2(6J_{AA} + 3J_{AB} + J_{BB})$
33	*1*	3	2	$-12J_{AA} + 16J_{AB} - 6J_{BB}$
34	*2*	3	2	$-6(2J_{AA} - 2J_{AB} + J_{BB})$
35	*3*	3	2	$-6(2J_{AA} - J_{AB} + J_{BB})$
36	*4*	3	2	$-2(6J_{AA} + J_{AB} + 3J_{BB})$
37	*5*	3	2	$-6(2J_{AA} + 2J_{AB} + J_{BB})$
38	*0*	3	3	$-12(J_{AA} - 2J_{AB} + J_{BB})$
39	*1*	3	3	$-2(6J_{AA} - 11J_{AB} + 6J_{BB})$
40	*2*	3	3	$-6(2J_{AA} - 3J_{AB} + 2J_{BB})$
41	*3*	3	3	$-12(J_{AA} - J_{AB} + J_{BB})$
42	*4*	3	3	$-4(3J_{AA} - J_{AB} + 3J_{BB})$
43	*5*	3	3	$-6(2J_{AA} + J_{AB} + 2J_{BB})$
44	*6*	3	3	$-6(2J_{AA} + 3J_{AB} + 2J_{BB})$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Produsul χT şi structura moleculara a $[Cr_4(OH)_6en_6]^{6+}$ca exemplu pentru topologia de romb.

Curba experimentală este fitată cu valorile $J_{AB} = -7.8cm^{-1}$, $J_{AA} = -14.7cm^{-1}$, $J_{BB} = 0$ (cu $g = 2$) unde pe postul perechii AA sînt luaţi atomii de crom uniţi prin punte dublă de hidroxil.

Ca exemplu pentru un sistem A_3B_2 $[Ni(bmp)_2]_3[Fe(CN)_6]_2$ $7H_2O$

Variaţia funcţiei χT de temperatură (în figura 6.15) corespunde unei stări fundamentale cu S = 4 (descrisă prin maximul de la 10.93 $cm^3Kmol-1$) rezultată din interacţii feromagnetice Valorile fitate sînt $g = 2.19$, $J_{AB} = 6.56cm^{-1}$. Variaţia bruscă sub la T = 9K poate fi datorată altor efecte (e.g. ZFS). Interactiile feromagnetice pot fi atribuite ortogonalităţii orbitalelor magnetice. Un sistem cu topologie şi interacţie asemănătoare este compusul $[Ni(tren)]_3[Fe(CN)_6]_26H_2O$.

Încheiem trecerea în revistă a unor sisteme concrete din clasa celor cu formule analitice ale stărilor de spin cu un exemplu pentru tipul A_6B, compusul $[Cr(CN)Ni(tetren)_6](ClO_4)_9$.[7] Acesta prezintă deasemeni cuplaj feromagnetic atribuit ortogonalităţii orbitale între setul d^3al ionului de crom şi configuraţia d^8a ionului de nichel. Spectrul stărilor de spin este foarte bogat, fapt exemplificat prin prezentarea grafului obţinerii prin compunere succesivă a spinilor de pe centri (vezi fig. 6.16). Dezvoltarea polinomială prin care se pot determina direct multiplicităţile, este:

[7] T. Mallah, C. Auberger, M. Verdaguer, P. Veillet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 161 (1995).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

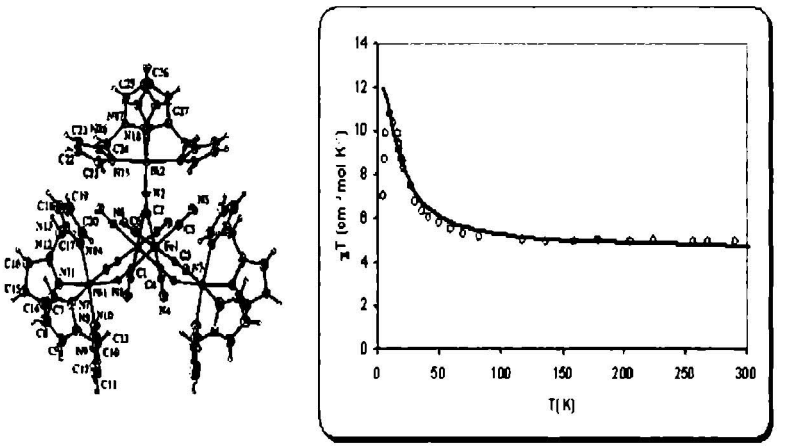


Figura 6.15: Produsul χT pentru $[Ni(tren)]_3[Fe(CN)_6]_26H_2O$, caz de tip bipiramidă trigonală.

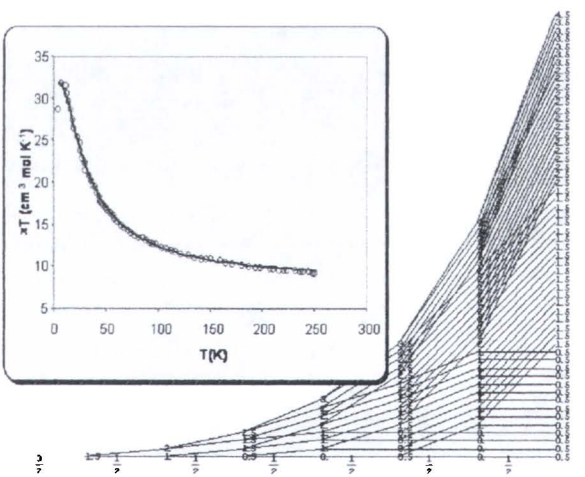


Figura 6.16: Sistem $CrNi_6$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$(x^{-3/2}+x^{-1/2}+x^{1/2}+x^{3/2})(x^{-1/2}+x^{1/2})^6 \quad (6.75,\ 6.76)$$
$$= x^{-\frac{9}{2}}+7x^{-\frac{7}{2}}+22x^{-\frac{5}{2}}+42x^{-\frac{3}{2}}+56x^{-\frac{1}{2}}+56x^{\frac{1}{2}}+42x^{\frac{3}{2}}+22x^{\frac{5}{2}}+7x^{\frac{7}{2}}+x^{\frac{9}{2}}$$

Multiplicităţile totale sînt:

1/2	3/2	5/2	7/2	9/2
14	20	15	6	1

Sistemul are drept starea fundamentală spinul 15/2. Datele magnetice se fitează bine cu o valoare $J_{NiCr} = +8.4cm^{-3}$.

6.4 Despre interacţia de schimb în Hamiltonianul total

Este binecunoscută forma generală, de operator, a Hamiltonianului molecular

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_p \hat{h}(p) + \sum_p \sum_{q<p} \frac{1}{r_{pq}} \quad (6.77)$$

$$\hat{h}(p) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{pA}}, \quad (6.78)$$

şi dihotomia sa în partea monolectronică (h energia cinetică plus potenţialul atracţiei electrostatice electroni-nuclee) şi cea bielectronică. Partea bielectronică a interacţiei generează, atunci cînd este integrată pe o bază orbitală concretă, diferiţi termeni, din care au semnificaţie distinctă aşa numitele integrale coulombiene, notate aici $Q_{ij} = (ij|ij) = \int \phi_i^*(1)\phi_i(1)\frac{1}{r_{12}}\phi_j^*(2)\phi_j(2)dV_1dV_2$ şi cele de schimb $J_{ij} = (ij|ji) = \int \phi_i^*(1)\phi_j(1)\frac{1}{r_{12}}\phi_j^*(2)\phi_i(2)dV_1dV_2$. Reamintim aici şi faptul că integrala coulombiană se pretează la interpretare clasică, drept repulsia a doi nori electronici cu distribuţiile spaţiale $\rho_i = |\phi_i(1)|^2 = \phi_i^*(1)\phi_i(1)$ şi $\rho_j = |\phi_j(2)|^2 = \phi_j^*(2)\phi_j(2)$, pe cînd termenul de schimb nu admite interpretare clasică. Deasemeni de natură pur cuantică este forma generală a unei integrale bielectronice $(ik|jl) = \int \phi_i^*(1)\phi_j(1)\frac{1}{r_{12}}\phi_k^*(2)\phi_l(2)dV_1dV_2$. O integrală monoelectronică generală o vom nota $h_{ij} = \int \phi_i^*(1)\hat{h}(1)\phi_j(1)dV_1$. Referindu-ne la i şi j ca la orbitale plasate pe centri atomici diferiţi, numim integrala h_{ij} de transfer. Cazul h_{ii} reprezintă integrala numită de miez. în cazul în care funcţiile nu pot fi atribuite pe centre (e.g. orbitale moleculare delocalizate) denumirile de "intercentric", "transfer" devin improprii. Mai departe vom folosi aşa-numitul formalism al celei de-a doua cuantificări, bazat pe introducerea operatorilor de creare, $\hat{a}_i^\dagger$, şi anihilare,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$\hat{\mathbf{a}}_i$, a unei particule (electron) într-o stare dată i (e.g. orbitalul ϕ_i). Aplicînd unei funcţii de undă date operatorul $\hat{\mathbf{a}}_i^\dagger$, acesta adaugă un electron în starea i, pe cînd $\hat{\mathbf{a}}_i$ îl elimină, dacă acesta era iniţial prezent în funcţia operată. Acest formalism permite scrierea Hamiltonianului total în formă dedicată unei baze de funcţii orbitale. Dacă aceste funcţii sînt ortonormate, atunci Hamiltonianul complet se scrie:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \sum_j h_{ij} \hat{\mathbf{a}}_i^\dagger \hat{\mathbf{a}}_j + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l (ik|jl) \hat{\mathbf{a}}_i^\dagger \hat{\mathbf{a}}_k^\dagger \hat{\mathbf{a}}_j \hat{\mathbf{a}}_l, \tag{6.79}$$

Fără a intra în detalii, notăm că operatorii de creaţie şi anihilaţie sînt astfel construiţi (respectă reguli de anticomutaţie) încît să producă acţionînd asupra funcţiilor de undă ale configuraţiilor orbitale aceleaşi elemente ce ar rezulta aplicînd operatorul. Formula de mai sus este valabilă în baze de orbitale ortogonale, cînd regulile de anticomutaţie sînt:

$$\begin{aligned} \{\hat{\mathbf{a}}_i, \hat{\mathbf{a}}_j^\dagger\} &= \hat{\mathbf{a}}_i \hat{\mathbf{a}}_j^\dagger + \hat{\mathbf{a}}_j^\dagger \hat{\mathbf{a}}_i = \delta_{ij} \\ \{\hat{\mathbf{a}}_i, \hat{\mathbf{a}}_j\} &= \hat{\mathbf{a}}_i \hat{\mathbf{a}}_j + \hat{\mathbf{a}}_j \hat{\mathbf{a}}_i = 0 \\ \{\hat{\mathbf{a}}_i^\dagger, \hat{\mathbf{a}}_j^\dagger\} &= \hat{\mathbf{a}}_i^\dagger \hat{\mathbf{a}}_j^\dagger + \hat{\mathbf{a}}_j^\dagger \hat{\mathbf{a}}_i^\dagger = 0 \end{aligned} \tag{6.80}$$

Cu aceste reguli, Hamiltonianul (6.78)se poate rearanja:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \sum_j h_{ij} \hat{\mathbf{a}}_i^\dagger \hat{\mathbf{a}}_j + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l (ik|jl) \left[\hat{\mathbf{a}}_i^\dagger \hat{\mathbf{a}}_j \hat{\mathbf{a}}_k^\dagger \hat{\mathbf{a}}_l - \delta_{jk} \hat{\mathbf{a}}_i^\dagger \hat{\mathbf{a}}_l \right], \tag{6.81}$$

Pentru un determinant Slater luat ca o configuraţie strat-închis (*'closed shell'*) $|\varphi_1^+ \varphi_1^- ... \varphi_i^+ \varphi_i^- ... \varphi_n^+ \varphi_n^-|$ cu $2n$ electroni împerecheaţi în n orbitale, energia totală este:

$$\begin{aligned} E(|\varphi_1^+ \varphi_1^- ... \varphi_i^+ \varphi_i^- ... \varphi_n^+ \varphi_n^-|) &= \langle \varphi_1^+ \varphi_1^- ... \varphi_i^+ \varphi_i^- ... \varphi_n^+ \varphi_n^- | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_1^+ \varphi_1^- ... \varphi_i^+ \varphi_i^- ... \varphi_n^+ \varphi_n^- \rangle = \\ &= 2 \sum_i^n h_{ii} + 2 \sum_i^n \sum_{j<i} [2(ij|ij) - (ij|ji)] = 2 \sum_i^n h_{ii} + 2 \sum_i^n \sum_{j<i} (2Q_{ij} - J_{ij}) \end{aligned} \tag{6.82}$$

Pentru aceasta putem scrie un Hamiltonian efectiv, construit să refacă energia 6.82 dacă este operat ca element diagonal (*expectation value*) al funcţiei Ψ_M^{orb} definite mai sus.

$$\hat{\mathcal{H}}_{ef}^{orb} = \sum_i h_{ii} \hat{\mathbf{a}}_i^\dagger \hat{\mathbf{a}}_i + \sum_i \sum_j \left(2Q_{ij} \hat{\mathbf{a}}_i^\dagger \hat{\mathbf{a}}_i \hat{\mathbf{a}}_j^\dagger \hat{\mathbf{a}}_j - J_{ij} \hat{\mathbf{a}}_i^\dagger \hat{\mathbf{a}}_j \hat{\mathbf{a}}_j^\dagger \hat{\mathbf{a}}_i \right) \tag{6.83}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Un asemenea Hamiltonian se poate construi în diverse situaţii în scopul modelării euristice sau aproximative în termenii unui număr limitat de configuraţii orbitale, altfel, Hamiltonianul complet, ca dezvoltat în spaţiul tuturor configuraţiilor fiind o problemă a cărei abordare este prohibitivă în situaţii complexe, cu mulţi electroni, cum apar de fapt în realitate.

Pentru o configuraţie mai generală, cu n_{do} orbitale dublu ocupate, altele n_α ocupate cu electroni de spin *up* şi n_β ocupate cu electroni de spin *down*, energia s-ar scrie:

$$E(|\varphi_1^+\varphi_1^-...\varphi_i^+\varphi_i^-...\varphi_{n_{do}}^+\varphi_{n_{do}}^-\varphi_{a_1}^+...\varphi_{an\alpha}^+\varphi_{b_1}^-...\varphi_{bn\beta}^-|) =$$

$$= 2\sum_i^{n_{do}} h_{ii} + \sum_a^{n_\alpha} h_{aa} + \sum_b^{n_\beta} h_{bb} + 2\sum_i^{n_{do}}\sum_{j<i}(2Q_{ij} - J_{ij}) +$$

$$+ \sum_i^{n_{do}}\sum_a^{n_\alpha}(2Q_{ia} - J_{ia}) + \sum_i^{n_{do}}\sum_b^{n_\beta}(2Q_{ib} - J_{ib}) +$$

$$+ \sum_{a_1}^{n_\alpha}\sum_{a_2<a_1}(Q_{a_1a_2} - J_{a_1a_2}) + \sum_{b_1}^{n_\beta}\sum_{b_2<b_1}(Q_{b_1b_2} - J_{b_1b_2}) - \sum_a^{n_\alpha}\sum_b^{n_\beta} J_{ab} \qquad (6.84)$$

în expresiile de mai sus, 6.82 şi 6.84 indicii literali au fost păstraţi pentru orbitale. Dacă în aceşti indici includem şi starea de spin, folosind aşa numitele spinorbitale, expresia cea mai generală a energiei unei configuraţii este:

$$\langle|...\varphi_i...\varphi_j...|\hat{\mathcal{H}}|...\varphi_i...\varphi_j...|\rangle = \sum_i h_{ii} + 2\sum_i\sum_{j<i}(Q_{ij} - J_{ij}) \qquad (6.85)$$

Diferenţa faţă de expresiile celolalte configuraţii mai sus constă în nespecificarea explicită a situaţiilor în care integralele moleculare se anulează din cauza diferenţei de spin între spinorbitale. De fapt şi Hamiltonianul general 6.79 a fost tacit exprimat tot în termeni spin-orbitali.

Funcţia de undă a unei stări date se prezintă, în general, ca un amestec al mai multor determinanţi Slater, construiţi în diverse ocupări orbitale (interacţie de configuraţie). Interacţia de configuraţie este procedura de determinare, reprezentare matriceală a operatorului polielectronic în spaţiul configuraţiilor orbitale şi de rezolvare a sa, obţinînd starea fundamentală şi spectrul stărilor excitate (sau o secvenţă a acestuia). Problemele magnetismului sînt de fapt cele legate de un set de stări excitate, apropiate de starea fundamentală (la distanţe de ordinul factorului termic k_BT) rezultate din configuraţii diferite de spin, construite peste aceeaşi configuraţie orbitală.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cel mai simplu nivel de considerare a amestecului mai multor configuraţii este calea perturbaţională. Pentru o configuraţie generală Ψ_K energia E_K, corectată în ordinul II în raport de amestecul altor configuraţii, Psi_I este:

$$E_K \approx E_K^0 - \sum_{I \neq K} \frac{< \Psi_K|\hat{\mathcal{H}}|\Psi_I >< \Psi_I|\hat{\mathcal{H}}|\Psi_K >}{E_I^0 - E_K^0} \tag{6.86}$$

unde

$$E_K^0 =< \Psi_K|\hat{\mathcal{H}}|\Psi_K > \; ; \; E_I^0 =< \Psi_I|\hat{\mathcal{H}}|\Psi_I > \tag{6.87}$$

Dacă luăm pe postul configuraţiei Ψ_K o aproximaţie Ψ_0 a stării fundamentale, observăm că energia de corelaţie introdusă perturbaţional prin sumarea după stările excitate este o stabilizare, faţă de E_0,întrucît atît numărătorii $< \Psi_0|\hat{\mathcal{H}}|\Psi_I >^2$ cît şi numitorii $(E_I - E_0)$ sînt pozitivi.

Luăm aşadar configuraţia $\Psi_0 = |...\varphi_i...\varphi_k...|$ drept stare de referinţă (nu în mod necesar şi configuraţia fundamentală). Putem scrie alte configuraţii ca excitări succesive ale acestei configuraţii de bază prin acţiunea operatorilor de creare şi anihilare asupra sa. Astfel, putem considera progresiv, stări monoexcitate,

$$\Psi_{i \to j} = \hat{\mathbf{a}}_j^\dagger \hat{\mathbf{a}}_i \Psi_0 = |...\varphi_j...\varphi_k...| \tag{6.88}$$

obţinute prin înlocuirea orbitalului ocupat i cu orbitalul j (iniţial vacant). Se poate continua cu stări biexcitate,

$$\Psi_{i_1 \to j_1 i_2 \to j_2} = \hat{\mathbf{a}}_{j_1}^\dagger \hat{\mathbf{a}}_{i_1} \hat{\mathbf{a}}_{j_2}^\dagger \hat{\mathbf{a}}_{i_2} \Psi_0 \tag{6.89}$$

ş.a.m.d.

Deşi nu este un argument complet (declinînd demersul detalierii formalismului), observăm că operatorul $\hat{\mathbf{a}}_j^\dagger \hat{\mathbf{a}}_i$ folosit la crearea funcţiei $\Psi_{i \to j}$ din Ψ_0 este aceeaşi cu cel însoţind termenul h_{ij} în Hamiltonianul general (6.79), ceea ce înseamnă că h_{ij} va apare în formula elementului de matrice $\langle \Psi_{i \to j}|\hat{\mathcal{H}}|\Psi_0\rangle$. Termenul h_{ij} apare şi în operatorul conjugat, $\hat{\mathbf{a}}_i^\dagger \hat{\mathbf{a}}_j$, dacă baza orbitală constă în funcţii reale, cînd $h_{ji} = h_{ij}$ (altfel, pentru funcţii complexe avînd $h_{ji} = h_{ij}^*$). Este vorba despre faptul că aceşti operatori, de transfer al electronului între centrele i şi j sînt asociaţi integralei de transfer h_{ij}. Mai departe: operatorul $\hat{\mathbf{a}}_i^\dagger \hat{\mathbf{a}}_j$ însoţeşte elementul nedigonal conjugat de forma $\langle \Psi_0|\hat{\mathcal{H}}|\Psi_{i \to j}\rangle$. Ca atare, dacă transpunem cu ajutorul formalismului celei de a doua cuantificări, corecţia perturbaţională de ordinul II (a corelaţiei electronice) va fi:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\hat{\mathcal{H}}_{cor}^{ord.II} = -\sum_{i}^{oc}\sum_{j}^{virt} \hat{\mathbf{a}}_i^\dagger \hat{\mathbf{a}}_j \hat{\mathbf{a}}_j^\dagger \hat{\mathbf{a}}_i \frac{\langle\Psi_0|\hat{\mathcal{H}}|\Psi_{i\to j}\rangle\langle\Psi_{i\to j}|\hat{\mathcal{H}}|\Psi_0\rangle}{E_{i\to j}^0 - E_0^0} =$$

$$= -\sum_{i}^{oc}\sum_{j}^{virt} \hat{\mathbf{a}}_i^\dagger \hat{\mathbf{a}}_j \hat{\mathbf{a}}_j^\dagger \hat{\mathbf{a}}_i \frac{h_{ij}^2}{\Delta E_{i\to j}^0} + alti\ termeni \qquad (6.90)$$

în formularea Hamiltonianului de ordin 0 ca în 6.83. Se poate observa că partea de schimb este operată de factorul $\hat{\mathbf{a}}_i^\dagger \hat{\mathbf{a}}_j \hat{\mathbf{a}}_j^\dagger \hat{\mathbf{a}}_i$, acelaşi cu factorul operatorial acompaniind numărătorul h_{ij}^2 din corecţia în ordinul II a interacţiei de configuraţie cu stările monoexcitate. Cu aceasta, putem trage o concluzie euristică importantă, a cărei obţinere prescurtată a fost facilitată de abordarea schematică a formalismului operatorilor de creare şi anihilare:

Pe calea interacţiei de configuraţie, efecte monoelectronice presupunînd transferul dus-întors al electronului între centre, proporţionale cu pătratul integralei de transfer luate cu semn negativ, $-h_{ij}^2$ *contribuie în Hamiltonian, efectiv în acelaşi mod ca şi efectele bielectronice ale interacţiei de schimb* J_{ij}.

Ca atare, se poate construi un Hamiltonian fenomenologic dedicat efectului de schimb, care în partea de schimb cuprinde de fapt efecte complexe(aşa numita parte cinetică, *"kinetic exchange"*), din alte surse decît partea pur bielectronică. Aceasta este chiar situaţia Hamiltonianului de schimb Heisenberg-Dirac-van Vleck.

Operatorii de creare şi anihilare, sînt relaţionaţi cu operatorii de creştere şi de coborîre a proiecţiei de spin. Anume, operaţia de ridicare, $\hat{s}_+\beta = \alpha$ este de fapt succesiunea de operaţii anihilare β creare α: $\hat{s}_+ = \hat{\mathbf{a}}_\alpha^\dagger \hat{\mathbf{a}}_\beta$. Corespunzător, $\hat{s}_- = \hat{\mathbf{a}}_\beta^\dagger \hat{\mathbf{a}}_\alpha$.

Cuplul de operatori de anihilare-creare aplicaţi succesiv asupra unei stări i are semnificaţia numărului de particule plasate pe acea stare. De exemplu, proba existenţei a spinului α sau β se face cu operatorii, $n_\alpha = \hat{\mathbf{a}}_\alpha^\dagger \hat{\mathbf{a}}_\alpha$, respectiv $n_\beta = \hat{\mathbf{a}}_\beta^\dagger \hat{\mathbf{a}}_\beta$.

Mai observăm că diferenţa $(n_\alpha - n_\beta)/2 = m_s$ dă exact proiecţia de spin, căreia îi corespunde operatorul $\hat{s}_z$. Dar, setul operatorilor $(\hat{s}_+, \hat{s}_-, \hat{s}_z)$ dau tocmai definiţia vectorială a operatorului de spin. Aşadar, în termenii operatorilor de creare şi anihilare a spin-orbitalului i, spinul acestuia este dat de setul $\widehat{s_i} = (\hat{\mathbf{a}}_{i\alpha}^\dagger \hat{\mathbf{a}}_{i\beta}, \hat{\mathbf{a}}_{i\beta}^\dagger \hat{\mathbf{a}}_{i\alpha}, (\hat{\mathbf{a}}_{i\alpha}^\dagger \hat{\mathbf{a}}_{i\alpha} - \hat{\mathbf{a}}_{i\beta}^\dagger \hat{\mathbf{a}}_{i\beta})/2)$, operator ce corespunde atît cazului în care conţinutul de spin al spin-orbitalului este α, cît şi cazului β. Numărul de ocupare, $n_i = \hat{\mathbf{a}}_i^\dagger \hat{\mathbf{a}}_i$ este pentru spin-orbitale $n_i = 0$ sau 1, dar poate fi folosit în aceeaşi definiţie formală şi pentru cazul $n_i = 2$, cînd lucrăm şi cu secvenţe de orbitale dublu ocupate.

Avînd fixată o configuraţie orbitală generală sub forma unei secvenţe oarecare de stări dublu ocupate şi/sau monoocupate, o formulă corespunzătoare pentru

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

toate configuraţiile rezultate din rularea tuturor configuraţiilor de spin, cu condiţia păstrării aceluiaşi conţinut orbital este:

$$\sum_i n_i h_{ii} + \sum_i \sum_{j<i} \frac{n_i(n_i - \delta_{ij})}{2} (2Q_{ij} - J_{ij}) - 2J_{ij}\hat{s}_i \cdot \hat{s}_j \tag{6.91}$$

Formula este în general valabilă pentru orice conţinut în orbitale monoocupate sau dublu ocupate. In cazul orbitalelor dublu ocupate, atribuirea de spin nu are sens fizic, iar din punct de vedere matematic formula descrie, corect, anularea unor asemenea termeni.

La formula de mai sus observăm că, avînd explicitate dependenţele de numărul de particule, putem să sugerăm posibilitatea derivatelor prima şi secundă după energia totală, care dau electronegativitatea respectiv electrorigiditatea (*hardness*), în definiţiile lor absolute:

$$\chi_i = -\frac{\partial E}{\partial n_i} \;\; ; \;\; \eta_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_j} \;\; (= Q_{ij} - \frac{1}{2} J_{ij}) \tag{6.92}$$

Cu acestea, putem sugera o formulă îmbinind laolalte parametrii chimic intuitivi ai electronegativităţii şi durităţii acido-bazice Lewis, cu partea de tip Heisenberg-Dirac van Vleck a Hamiltonianului de spin:

$$\sum_i -n_i\chi_i - \sum_i \sum_{j<i} \frac{n_i(n_i - \delta_{ij})}{2} \eta_{ij} - 2J_{ij}\hat{s}_i \cdot \hat{s}_j \tag{6.93}$$

6.5 Modele orbitale ale cuplajului magnetic

Aparent, situaţia cuplajului fero- sau antifero- magnetic poate fi privită ca o problemă de spin maxim, respectiv spin minim în raport de schema de orbitale moleculare a unui sistem polimetalic dat. Să considerăm o problemă prototip, anume dimer simetric cu cîte un orbital şi un electron pe fiecare centru. Notăm prin 1 şi 2 funcţiile orbitale de legătură şi antilegătură,

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2\,(1+S)}} \left(|a\rangle + |b\rangle\right), \\ \varphi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2\,(1-S)}} \left(|a\rangle - |b\rangle\right), \end{aligned} \tag{6.94}$$

unde $S = \langle a|b\rangle$ este integrala de acoperire. Orbitalele localizate pe centrii metalici (care pot avea semnificaţii mai generale decît simple baze atomic-orbitale, AO) le

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

vom numi orbitale magnetice. In cazul de faţă le vom considera neortogonale. Din perspectiva molecular-orbitalã (MO) sistemul în configuraţie singlet se descrie prin ocuparea dublă a orbitalului φ_1, anume prin determinantul Slater $|\varphi_1^+\varphi_1^-|$. Acesta se descompune în termenii orbitalilor pe centri, a şi b:

$$\Psi_0^S = |\varphi_1^+\varphi_1^-| = \frac{1}{2(1+S)}\left(|a^+b^-| + |b^+a^-| + |a^+a^-| + |b^+b^-|\right), \tag{6.95}$$

Configuraţia triplet se poate realiza în schema dată doar prin promovarea unui electron în orbitala antiliantă a orbitalilor pe centri, a şi b:

$$\Psi^T = |\varphi_1^+\varphi_2^+| = \frac{1}{2\sqrt{(1-S^2)}}\left(-|a^+b^+| + |b^+a^+|\right) = \frac{1}{\sqrt{(1-S^2)}}\left(|b^+a^+|\right) \equiv |b^+a^+| \tag{6.96}$$

Factorul $1/\sqrt{(1-S^2)}$ din rezultatul anterior trebuie de fapt încorporat determinantului Slater, drept coeficient de normare al acestuia. Putem vedea şi este important de notat că analogia spin maxim-spin minim nu poate trata într-un cadru bazat exclusiv pentru descrierea orbitală pentru tratarea sistemelor cuplate de spin. Anume, configuraţia $|\varphi_1^+\varphi_1^-|$ nu poate descrie realist situaţia fizicã a interacţiei metal-metal. Mai ales în cazul lipsei legăturii metal-metal propriu-zise, interacţia între ioni este slabã, iar această situaţie trebuie descrisă prin probabilitatea înaltă a configuraţiilor cu electronii separaţi pe centrele a şi b, respectiv prin tendinţa redusã a transferului ce realizează configuraţii cu un centru dublu ocupat şi unul vacant. Ca atare, configuraţiile $|a^+b^-|$ şi $|b^+a^-|$ ar trebui regăsite în Ψ_0^S cu pondere mult mai micã decît $|a^+a^-|$ şi $|b^+b^-|$.

Totuşi, se observă că în 6.95, termenii discutaţi apar cu pondere egală. Situaţia relevă imposibilitatea funcţiei monodeterminant de a descrie detalii ale structurii electronice, ca urmare a lipsei funciare a efectelor de corelaţie. O formã conceptual corectă ar arăta:

$$\Psi_{0-cor}^S = \mathcal{N}\cdot\left[|a^+b^-| + |b^+a^-| + u\cdot\left(|a^+a^-| + |b^+b^-|\right)\right] \tag{6.97}$$

şi se obţine pe calea interacţiei de configuraţie ce acordă tuturor termenilor gradele necesare de libertate. În forma completă a interacţiei de configuraţie, numărul determinanţilor Slater şi rezultatele finale ale problemei de valori şi vectori proprii nu depind de baza orbitală aleasă în termenii a şi b sau φ_1 şi φ_2. Pentru limbajul şi concepţiile magnetismului molecular se urmează descrierea în termenii configuraţiilor cu orbitale dedicate centrilor. În cazul expansiunii incomplete, aproximative, a interacţiei de configuraţie aceasta asigură şi o descrire mai apropiată de situaţia fizică. Mai putem observa că ocuparea dublă a orbitalei antiliante are forma:

$$\Psi_1^S = |\varphi_2^+\varphi_2^-| = \frac{1}{2(1-S)}\left(-|a^+b^-| - |b^+a^-| + |a^+a^-| + |b^+b^-|\right), \tag{6.98}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ca atare, în cadrul acestui model, funcţia singlet corectată se mai poate scrie şi sub forma

$$\Psi^S_{0-cor} = \mathcal{N} \cdot \left[|\varphi_1^+ \varphi_1^-| - v \cdot |\varphi_2^+ \varphi_2^-| \right] \tag{6.99}$$

Fără a intra în detalii, precizăm că acest tip de funcţii de undă, luate drept combinaţii pe un număr limitat de configuraţii imperecheate aparţine metodelor de tip *Generalized Valence Bond* (GVB). In pofida asemănării de nume, procedura nu desemneaza metodele tradiţional numite *Valence Bond*, cu toate că se apropie întrucîtva de principiile acestora. Calculele propriu-zise *Valence Bond* se desfaşoară în condiţii tehnice relativ greoaie, pe cînd procedurile GVB au multe facilităţi convenabile. Deşi în prezent folosirea GVB în probleme de magnetism molecular nu este încă precizată şi dezvoltată clar, este interesant de fixat în vedere virtuţile acestui tip de abordare.

Noţiunea funcţiilor orbitale, atomice sau moleculare, este de o mare importanţă pentru întreaga chimie structurală, oferind totodată şi chei de interpretare a interacţiei magnetice. Pentru a descrie în limbaj orbital interacţia magnetică trebuie să analizăm nivelul de aproximaţie implicit al acestor probleme. Astfel, trebuie notat că orbitalele reprezintă funcţii de undă monoelectronice, aşa încît, într-un sistem polielectronic obţinerea lor este tributară unor aproximaţii. Aşadar, orbitalele, atomice sau moleulare, se obţin printr-o aproximaţie de tipul cîmpului mediu , unde se construieşte un potenţial efectiv, simulînd o parte din termenii interelectronici. In acest cîmp mediu electronii sistemului evoluează ca o colecţie de particule independente. Potenţialul efectiv intervine în ecuaţiile de determinare a funcţiilor orbitale şi, pe de altă parte, se construieşte tocmai cu ajutorul acestor funcţii, metoda fiind de esenţă iterativă. Procedura de principiul potenţialului efectiv monoelectronic asociată noţiunilor orbitale este cunoscută sub numele de aproximaţia Hartree-Fock. Drept consecinţă a acestui nivel de aproximaţie, din punct de vedere al estimărilor energetice modelele propriu-zise ale orbitalelor atomice şi moleculare nu estimează cu acurateţe infailibilă energetica transformărilor chimice, a tranziţiilor electronice şi a altor cantităţi. Atunci, efectele magnetice, ce au loc la o scară mult mai fină a spectrului energetic nu pot fi estimate prin aplicarea crudă a calculelor de tip orbital. Aceasta nu înseamnă că limbajul orbital este inutil magnetismului, cheia dezvoltării fiind aceea a interacţiei de configuraţie între funcţii polielectronice, date în notaţia orbitală. Interacţia între diferite configuraţii electronice, ca reprezentare matriceală a Hamiltonianului total, realizează corectarea aproximaţiei monoelectronice efective, restaurînd forma corectă a interacţiilor bielectronice. Partea din energia sistemului care poate fi obţinută prin depăşirea aproximaţiei Hartree-Fock e cunosctă drept energie de corelaţie. Magnetismul reprezintă, din punctul de vedere al calculelor cuantice, un domeniu în care efectele de corelaţie şi termenii interacţiei de configuraţie sînt de importanţă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

explicită.

Deoarece forma completă a problemelor de interacţie de configuraţie devine enorm de extinsă (în sensul dimensiunii matricilor de reprezentare a Hamiltonianului) odată cu creşterea numărului de electroni şi de orbitale, se impune trunchierea ecuaţiilor sale. Abordarea perturbaţională este o tehnică de aproximaţie utilă atît pentru extracţia unor expresii analitice legate de diferite efecte fizice dependente de interacţia de configuraţie dar şi în metodele de calcul numeric. Expresiile perturbaţionale oferă cheia de înţelegere a diferitelor contribuţii ce determină natura efectivă a constantelor de cuplaj de tip Heisenberg-Dirac van Vleck.

6.6 Orbitalele magnetice

Un concept ce construieşte o întreagă perspectivă în domeniu este acela al orbitalelor magnetice.[8] In cel mai general mod, orbitalele magnetice reprezintă funcţiile obţinute prin aplicarea unei proceduri de localizare asupra orbitalelor moleculare ce găzduiesc toţi electronii neîmperecheaţi, în configuraţia fundamentală ce a stat la baza calculului de tip Hartree-Fock(şi a devenit rezultatul său de self-consistenţă). In cazul simetriei suficiente a sistemului, operaţia localizării este dictată integral de aceasta, orbitalele magnetice obţinîndu-se univoc prin "dehibridizarea" orbitalelor moleculare aparţinînd reprezentărilor diferite ale grupului punctual. Altfel, procedura de localizare asociată determinării orbitalelor magnetice rămîne subiectul unor convenţii, care, după cunoştinţa noastră, nu au fost analizate sistematic pînă acum, în raport de diferitele tehnici de localizare practicate în chimia cuantică. Orbitalele magnetice dau posibilitatea de a discuta magnetismul cu un număr redus de funcţii care, în manieră efectivă includ contribuţiile atomice, ale mai multor constituienţi chimici ai unui centru, fără a fi necesară explicitarea gradelor de amestec corespunzătoare. In general, ca aşteptare calitativă, în orbitalele magnetice se regăsesc drept constituenţi majori funcţiile orbitale ale fiecărui metal, care într-o perspectivă de genul cîmpului liganzilor poartă electronii neîmperecheaţi ai centrului, amendate cu contribuţii mici ale liganzilor, în spiritul modelelor de covalenţă slabă. Dacă simetria nu dictează complet localizarea necesară, orbitalele magnetice asociate unui centru metalic (incluzînd înconjurarea sa chimică) mai pot apare şi mici contribuţii ale celorlalţi centri metalici. Orbitalele magnetice sînt funcţii care, prin construcţie nu respectă în mod necesar condiţiile

[8] a) R. D. Willet, D. Gatteschi, O.Kahn, *"Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems"*, Dordrecht, Reidel, (1985). b) P. J. Hay, J. C. Tibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, *97*, 4884 (1975). c) O. Kahn, *Structure and Bonding*, 68, 91 (1987).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

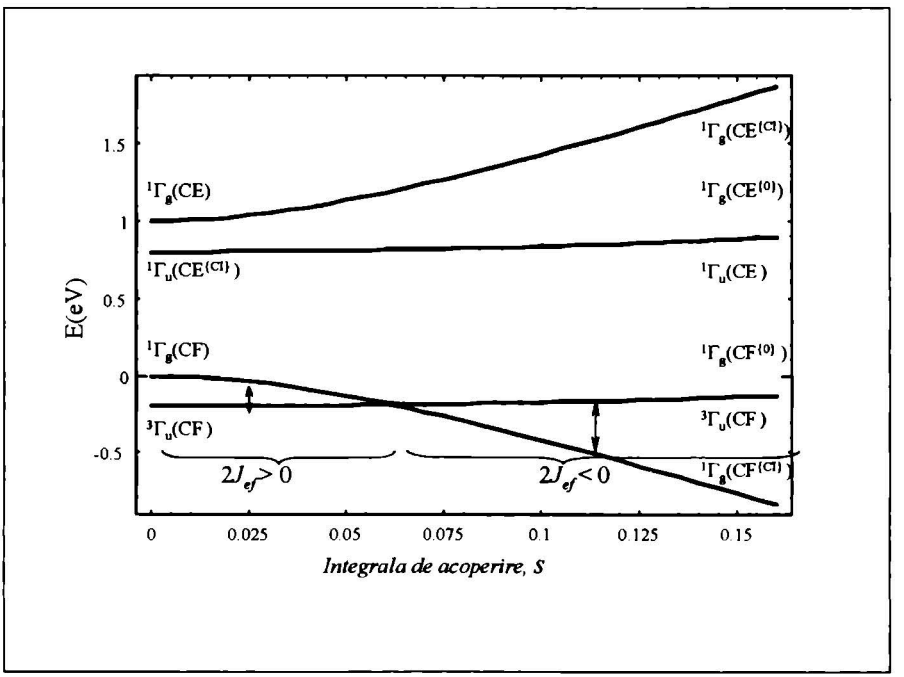


Figura 6.17: Evoluţia stărilor polielectronice într-un dimer simetric ca funcţie de gradul de covalenţă, considerat paralel cu integrala de acoperire. S-au folosit în aproximaţia de principiu de forma: $\beta = 1.75\alpha S$, si $L = (U + K)S/2$. S-au considerat mărimile de probă: $\alpha = -5, U = 2, K = 1, J = 0.1$ de ordinul electronVolţilor, ca unitate. Pentru încadrarea convenabilă a figurării cantităţatea J s-a luat mai mare decît aşteptarea fizică uzuală, iar U cu magnetudine redusă. Linia punctată, cenuşie, reprezintă elementele luate fără interacţia de configuraţie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

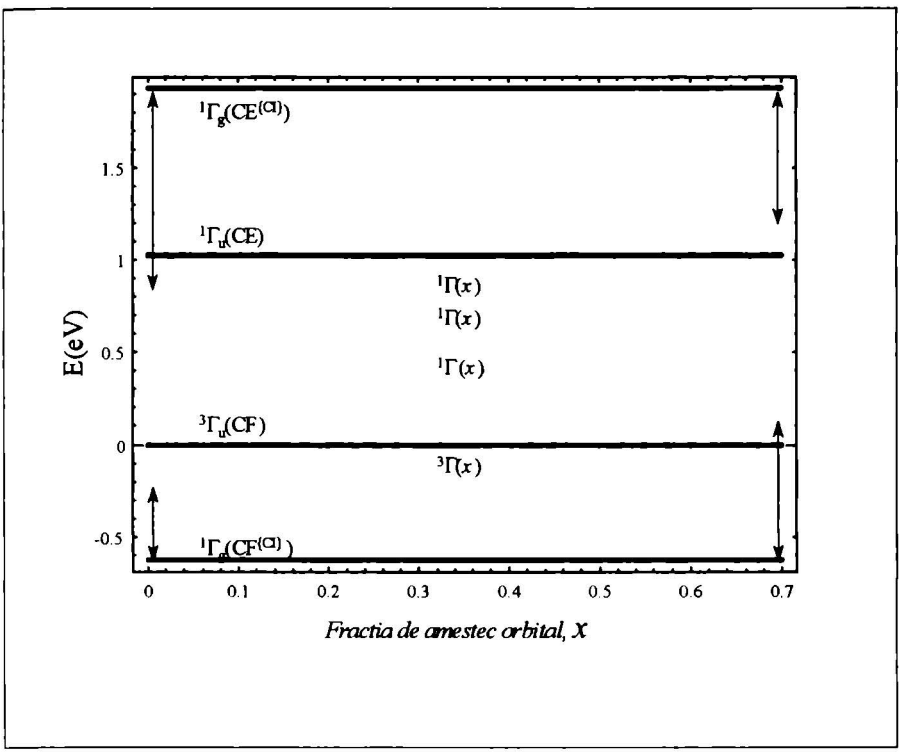


Figura 6.18: Energia elementelor de matrice diagonale implicate în interacţia de configuraţie, ca funcţie de transformare a orbitalelor de pe centri prin reamestec arbitrar. Fracţia $x = 0$ corespunde orbitalelor de pe centri neamestecate (cu acoperire nenulă $S = 0.15$), fracţia $x = 1/\sqrt{2}$ corespunde orbitalelor ortogonalizate Lōwdin, care pentru dimerul simetric coincid şi cu orbitalele moleculare ale sistemului simplu (dimer hidrogenoid). Parametrii implicaţi: $\alpha = -5, U = 2, K = 1, J = 0.1, \beta = 1.75\alpha S$, $L = (U + K)S/2$. Elementele implicate în stările de singlet nu au rezoluţie după simetria spaţială (etichetele u şi g) decît la valorile $x = 0$ şi $x = 1/\sqrt{2}$, la valori arbitrare avînd caracter mixt.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de ortogonalitate reciprocă. Totuşi prin convenţie ele pot fi transormate, în continuarea localizării printr-o procedură de ortogonalizare, care implică un anume grad de arbitrar, întrucît există cîteva tehnici distincte de ortogonalizare.

Definirea orbitalelor magnetice este legată de convenţia interpretării cuplajelor magnetice în termenii cantităţilor cuantice ce pun în ecuaţie energiile configuraţiilor obţinute prin completarea lor cu electronii activi, formal proveniţi din multipleţii de spin ai ionilor metalici. In cele mai multe din cazuri aceeastă formă de aproximaţie, a electronilor activi ocupînd în configuraţia de referinţa cîte un orbital magnetic este o paradigmă suficientă, consistentă cu tratarea magnetismului pe calea Hamiltonianului efectiv de spin, Heisenberg-Dirac- van Vleck.

6.6.1 Obţinerea orbitalelor magnetice în sisteme oligonucleare de simetrie înaltă.

Dacă dimerii sînt simetrici, şi spinii pe fiecare centru sînt $\frac{1}{2}$, orbitalele magnetice se obţin prin transformarea cu matricea:

$$\begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

a ultimelor două orbitale, ocupate cu electroni neimperecheati (paraleli) din calculul MO pe dimer. Cu ajutorul simetriei se pot determina orbitalele magnetice şi pentru sisteme cu simetrie trigonală, tetragonală sau tetraedrică. Pentru trimer de spini 1/2 matricea de transformare va fi:

$$\begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{3} & 0 & \sqrt{2/3} \end{pmatrix}$$

iar pentru un tetramer (pătrat sau tetraedru):

$$\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 & -1/2 \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 & -1/2 \end{pmatrix}$$

Pentru spini mai înalţi, transformarea rămîne în principiu aceeaşi, dar trebuie aplicată pe diferite clase de orbite de simetrie. (orbită, aici în sensul teoriei grupurilor, de obiecte echivalente între ele).

Orbitalele magnetice sînt obiecte euristice semnificative în magnetismul molecular şi de aceea, obţinerea lor concretă este o problemă importantă. In cel mai general mod, orbitalele magnetice reprezintă funcţiile obţinute prin aplicarea unei proceduri de localizare asupra orbitalelor moleculare ce găzduiesc toţi electronii neîmperecheaţi, în configuraţia fundamentală ce a stat la baza calculului de tip Hartree-Fock (şi a devenit rezultatul său de self-consistenţă). In cazul simetriei suficiente a sistemului, operaţia localizării este dictată integral de aceasta, or-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

bitalele magnetice obţinîndu-se univoc prin "dehibridizarea" orbitalelor moleculare aparţinînd reprezentărilor diferite ale grupului punctual. Altfel, procedura de localizare asociată determinării orbitalelor magnetice ramîne subiectul unor convenţii, care, după cunoştinţa noastră, nu au fost analizate pîna acum în literatură, în raport de diferitele tehnici de localizare practicate în chimia cuantică. Orbitalele magnetice dau posibilitatea de a discuta magnetismul cu un număr redus de funcţii care, în maniera efectivă includ contribuţiile atomice, ale mai multor constituenţi chimici ai unui centru, fără a fi necesară explicitarea gradelor de amestec corespunzătoare. In general, ca aşteptare calitativă, în orbitalele magnetice se regăsesc drept constituenţi majori funcţiile orbitale ale fiecărui metal, care într-o perspectivă de genul cîmpului liganzilor poartă electronii neîmperecheaţi ai centrului, amendate cu contribuţii mici ale liganzilor, în spiritul modelelor de covalenţă slabă. Dacă simetria nu dictează complet localizarea necesară, în orbitalele magnetice asociate unui centru metalic (incluzînd înconjurarea sa chimică) mai pot apare şi mici contribuţii ale celorlalţi centri metalici. Orbitalele magnetice sînt funcţii care, prin construcţie nu respectă în mod necesar condiţiile de ortogonalitate reciprocă. Ele pot fi transformate, în continuarea localizării, printr-o procedură de ortogonalizare, care implică un anume grad de arbitrar, întrucît există cîteva tehnici distincte de ortogonalizare. In cazul determinării prin simetrie a orbitalelor magnetice, aşa cum este schiţată mai sus, pornind de la orbitale canonice, ce sînt ortogonale şi aplicînd o transformare unitară, proprietatea de ortogonalitate se conservă, păstrind deci în atenţie acest aspect în momentul interpretării calitative a informaţiei oferită de forma orbitalelor magnetice. Atragem atenţia a nu se face confuzie între această situaţie de ortogonalitate şi limbajul ortogonalităţii orbitale ca determinant al cuplajului feromagnetic. In general, se pot construi orbitale ortogonale atît pentru sisteme feromagnetice cît şi antiferomagnetice, diferenţa fiind că primele au elemente de interacţie nediagonale în matricea Hamiltonianului în timp ce la ultimele, acestea se anulează, eventual prin simetrie. In cazul feromagnetismului determinat prin ortogonalitate exactă, procedurile de determinare a orbitalelor magnetice prin localizare practic nu au nimic de făcut, întrucît aici orbitalele moleculare canonice (rezultate direct din calcul) au ele însele sensul de orbitale magnetice.

Definirea orbitalelor magnetice este legată de convenţia interpretării cuplajelor magnetice în termenii cantităţilor cuantice ce pun în ecuaţie energiile configuraţiilor obţinute prin completarea lor cu electronii activi, formal proveniţi din multipleţii de spin ai ionilor metalici. În cele mai multe dintre cazuri, această formă de aproximaţie, a electronilor activi, ocupînd în configuraţia de referinţă cîte un orbital magnetic, este o paradigmă suficientă, consistentă cu tratarea magnetismului pe calea Hamiltonianului efectiv de spin, Heisenberg-Dirac- van Vleck.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.6.2 Exemple de orbitale magnetice.

În continuare, prezentăm rezultate obţinute pentru prototipul acetatului bazic de crom, al cărui schelet molecular este figurat mai jos.

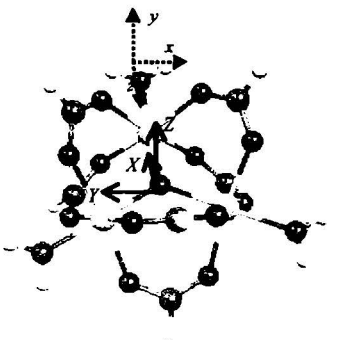


Figura 6.19: Molecula $[Cr_3O(ac)_6(H_2O)_3]^+$.Cu linii groase şi litere mari (X,Y,Z): sistemul de coordonate moleculare (în care este definită geometria folosită în calcul). Cu linii punctate şi groase şi litere mici (x,y,z): sistemul de coordonate local, în care este convenabilă denumirea orbitalilor d.

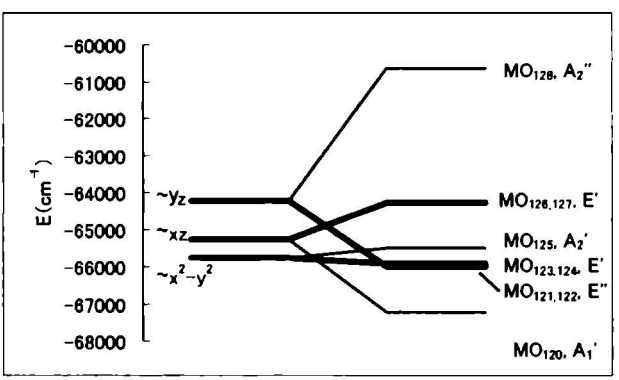


Figura 6.20: Schema MO mono-ocupate (no.120-128) ale acetatului bazic de crom şi baricentrele corespunzînd diferitelor orbitale magnetice din care MO rezultă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

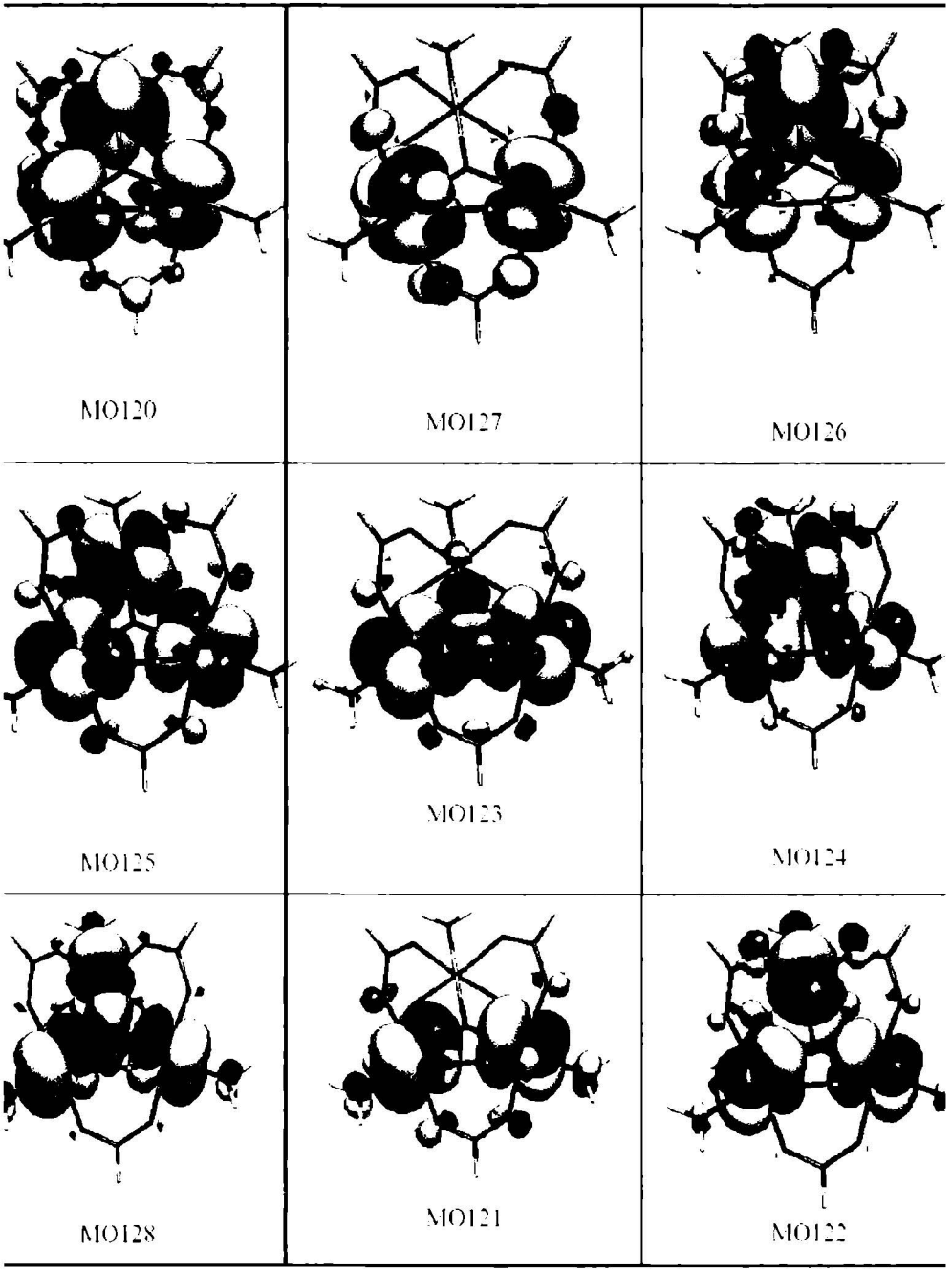


Figura 6.21: Acetatul bazic de crom: orbitalele moleculare mono-ocupate rezultate din calculul ROHF (cu baza 6-31G) ordonate pe linii după orbitalele magnetice din care rezultă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Orbitale magnetice pe un atom obţinute prin transformarea corespunzătoare a orbitalelor monoocupate rezultate din calculul ROHF se văd in figurile 6.22,6.23 si 6.24.

Orbitalele magnetice în acetatul bazic de crom se obţin prin transformarea de simetrie sugerată, pornind de la orbitalele canonice cu numerele de ordine între 120 şi 128, rezultate din calculul de tip "*open shell*". Se obţin cîte trei orbitale magnetice pentru fiecare centru. Deşi din procedură nu este obligatoriu ca orbitalele să rezulte strict localizate, se vede că fiecare orbital conţine practic contribuţia unui centru metalic şi în acelaşi timp porţii mici de contribuţii ale liganzilor, sugerînd natura quasi-ionică şi regimul de cîmp slab al liganzilor. Aceste caracteristici sînt cele care determină şi cuplajul slab antiferomagnetic. Orbitalele magnetice au utilitate calitativă, servind la identificarea vizuală a canalelor de schimb antiferomagnetic drept acele situaţii în care putem detecta contribuţii comune aceloraşi atomi situaţi în punte pentru figurile obţinute prin rotaţia de la un centru la altul. Pe acest criteriu, putem aprecia calitativ, dar sigur, în baza unui rezultat ce provine de la nivelul *ab-initio*, că oxigenul central este componenta ce are cea mai importantă contribuţie la cuplajul între centri în prototipul structural al acetatului bazic trinuclear.

Pentru cazul unui cuplaj antiferomagnetic foarte puternic, oferim comparativ figura orbitalului magnetic obţinută dintr-un sistem trinuclear de cupru, $[Cu_3(pao)_3OH]^{2+}$ cu ligand de tip imino-oximato (pao=3-(benzilimino)butanon 2-oxima).[9]

Se observă de această dată (fig 6.25), că orbitalul magnetic conţine, alături de partea majoritară a unui centru metalic şi părţi reziduale de pe celelalte centre şi fracţii importante de contribuţii ligand pe centre comune cu orbitalele echivalente obţinute prin rotaţie la stînga şi la dreapta. O asemenea caracteristică este amprenta interacţiei antiferomagnetice intense, prezentată de sistemul ales.

[9]Y. Agnus , R. Louis , B. Metz , C. Boudon , J. P. Gisselbrecht , M. Gross , *Inorg. Chem. 30*, 3155 (1991).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

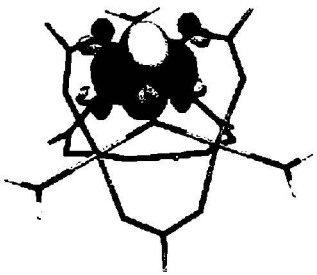


Figura 6.22: Orbitalul magnetic $\sim x^2 - y^2$,rezultat din transformarea: $|\mu_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|MO_{120}\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|MO_{127}\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|MO_{126}\rangle$

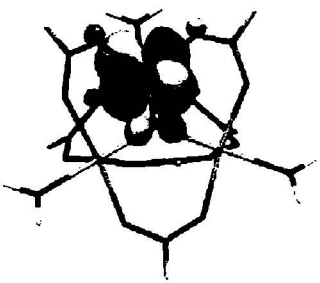


Figura 6.23: Orbitalul magnetic $\sim xz$, rezultat din transformarea: $|\mu_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|MO_{125}\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|MO_{123}\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|MO_{124}\rangle$

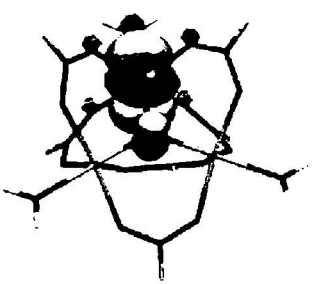


Figura 6.24: Orbitalul magnetic $\sim yz$, rezultat din transformarea: $|\mu_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|MO_{128}\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|MO_{121}\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|MO_{122}\rangle$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

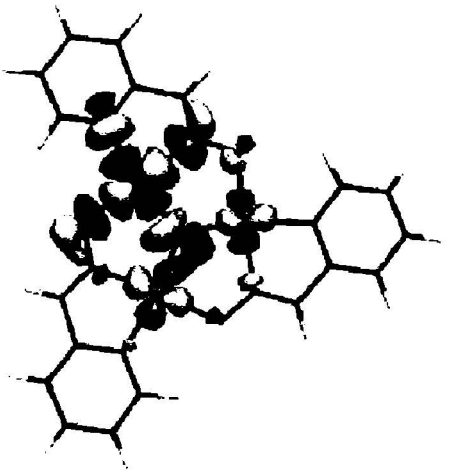


Figura 6.25: Orbitalul magnetic al sistemului $[Cu_3(pao)_3OH]^{2+}$ (puternic cuplat antiferomagnetic).

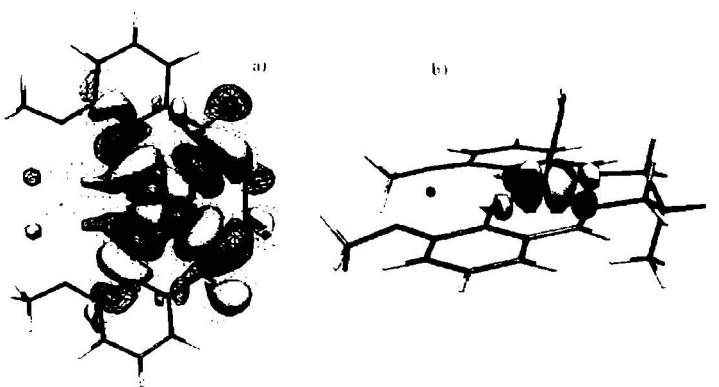


Figura 6.26: Orbitalul molecular practic coincident cu orbitalul magnetic al centrului de Cu(II) în complecşii Cu-Gd cu liganzii bicamerali: a) $[MeO\text{-}(C_6H3O^-)CH{=}N\text{-}CH_2CH_2\text{-}N{=}CH\text{-}(C_6H_3O^-)\text{-}OMe]^{3+}$ (C_{2v}) şi b) $[MeO\text{-}(C_6H3O^-)CH{=}N\text{-}CH_2(CMe2)CH_2\text{-}N{=}CH\text{-}(C_6H_3O^-)\text{-}OMe]^{3+}$ (C_s).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Un exemplu de cuplaj feromagnetic va fi considerat dintre dimerii Cu-Gd.[10] O privire asupra sistemelor de acest tip arată că au simetrii efective clasificabile drept C_2, chiar dacă cele moleculare reale sînt mai coborîte, (C_1 sau C_s). Aici conceptul ortogonalităţii se poate invoca la nivel polielectronic (nu doar orbital) luînd ionul Gd ca entitate separabilă (cum este şi realitatea fizică, datorată naturii interne a electronilor f). Observăm că 7 electroni plasaţi desperecheaţi în stratul f dau în simetria C_{2v} o stare A_2, în timp ce starea ionului de cupru (d^9 în coordinare planară) este B_2. Aparţinînd unor simetrii diferite, interacţia Cu-Gd are element de matrice nul în Hamiltonianul total, conferind efectul feromagnetic binecunoscut. In cazurile (aparent rare în care cuplajul Cu-Gd este antiferomagnetic) cauza poate fi găsită în devierea de la pseudo-simetria minimală C_{2v}, pînă la nivelul căreia efectul se păstrează. Ortogonalitatea specificată mai sus se referă la termeni spectrali, nu la funcţii orbitale.

Calculul relevă faptul că una dintre orbitalele magnetice obţinute din calculul direct are practic caracter integral determinat de sfera coordinativă a cuprului, prezentînd doar "cozi" de delocalizare redusă spre ionul de lantanid (vezi fig. 6.26). Această funcţie este ortogonală cu celelalte orbitale ce au caracter exclusiv de orbitale f, prin insăşi procedura de construcţie MO, si poate fi atribuită în acelaşi timp direct unui orbital magnetic, ortogonalitatea orbitalilor magnetici în acest caz putîndu-se specula prin simplul fapt al neparticipării comune la orbitale moleculare delocalizate.

Discuţiile şi comparaţiile oferite în această secţiune ilustrează utilitatea obţinerii prin proceduri riguroase a orbitalelor magnetice. Este important de notat faptul că figurile orbitale, în condiţiile realizării rezonabile ale calculului *ab-initio* sînt în ultimă instanţă independente (în sens calitativ) de acurateţea atinsă în scala cantităţilor energetice, unde precizia numerică se confruntă cu rigori drastice, fapt ce pledează pentru strategia obţinerii şi discutării orbitalelor magnetice, atunci cînd estimarea constantelor de cuplaj cu magnitutini reduse este o problemă netratabilă cantitativ.

[10] J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J.-P. Laurent, *Inorg. Chem.*, *36*, 3429 (1997); *Inorg. Chem.*, *39*, 5994 (2000).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mulţumiri

Ambii autori recunosc sprijinul CNCSIS prin contractele de cercetare (cod 703 si 1461) din decursul anului 2002. Mulţumim tuturor acelora care ne-au sprijinit prin crearea unei atmosfere academice, de înaltă ţinută morală, altruism intelectual şi deschidere spre discuţie şi reală cooperare ştiinţifică. Sîntem recunoscători şi îndatoraţi domnului dr. Nicolae Stanică pentru cooperare în domeniul magnetismului molecular şi pentru suport tehnic. Mulţumim Anetei Nedelcu pentru sprijinul acordat în realizarea unei părţi a acestei lucrări, în decursul anului de specializare.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ BUCUREŞTI

VERIFICAT 2017

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tiparul s-a executat sub c-da nr. 948/2002 la
Tipografia Editurii Universităţii din Bucureşti

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

105 000 lei

ISBN 973-575-674-9

Lei 105000

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro